



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

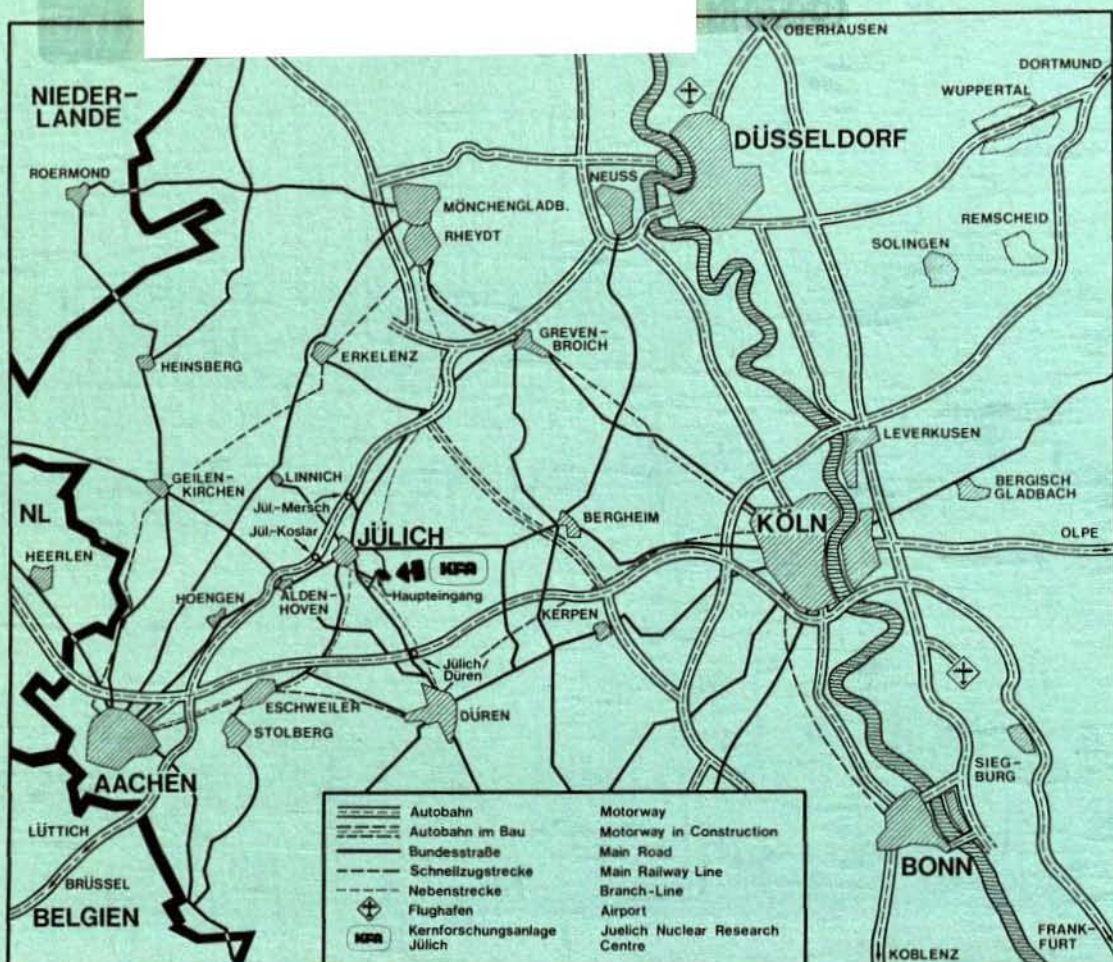
Institut für Chemische Technologie

**Vergasung des HTR-Brennelementgraphits
als Head-End-Verfahren
bei der Wiederaufarbeitung**

von

N. Hoogen

**Jül - 1754
Dezember 1981
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1754

Institut für Chemische Technologie Jül - 1754

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon 02461/610 · Telex 833556 kfa d

**Vergasung des HTR-Brennelementgraphits
als Head-End-Verfahren
bei der Wiederaufarbeitung**

von

N. Hoogen

GASIFICATION OF HTGR - FUEL - ELEMENT - GRAPHITE AS
HEAD - END PROCESS

by Norbert Hoogen

ABSTRACT

The process commonly favored for retention of C-14 containing HEAD - END offgas, viz. immobilization of CO_2 as CaCO_3 generates large waste volumes. The present work was initiated to investigate whether the waste volume decreases if the burning process is changed to one of gasification of the fuel element graphite to CO or CH_4 and its subsequent decomposition to soot and the appropriate gaseous components.

The experiments were carried out in a differential - fixed bed reactor under nonisothermal conditions. The results show that, at the same temperature, the reaction rate of the hydrogen-high-pressure-gasification on iron catalysts is even higher than that of the burning process.

The gasification product gas (CH_4) is decomposed in an integrated unit where conversion to C_2H_2 , its decomposition, and finally the separation of soot is carried out.

The use of hydrogen as process gas causes a dilution of the tritium released by the fuel elements and contamination of the gasifier offgas. It is, therefore, necessary to develop modified offgas decontamination procedures for tritium as well as krypton-85.

With the proposed HEAD - END process it seems possible to decrease the waste volumes by a factor of 3 to 4 as compared with the fixation of CO_2 as CaCO_3 .

DIE VERGASUNG DES HTR-BRENNELEMENTGRAPHITS
ALS HEAD-END-VERFAHREN BEI DER WIEDER-
AUFARBEITUNG

von Norbert Hoogen

Kurzfassung:

Da das favorisierte Verfahren zur Rückhaltung des C-14-haltigen HEAD END-Abgases - die Immobilisierung des CO_2 durch Fixierung in CaCO_3 - große Abfallmengen erzeugt, wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob die Substitution des Verbrennungsprozesses durch eine Vergasung des Brennelementgraphits zu CO bzw. CH_4 mit einer sich anschließenden Aufspaltung in Ruß und die gasförmige Komponente geeignet ist, die Abfallmengen zu reduzieren.

Die in einem Differentialfestbettreaktor unter nichtisothermen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die eisenkatalysierte Wasserstoffdruckvergasung - verglichen mit der Verbrennung - im gleichen Temperaturbereich sogar noch erheblich höhere Umsatzraten erwarten läßt.

Die Spaltung des Produktgases Methan wird in einer integrierten Apparatur zur CH_4 - C_2H_2 -Umwandlung und der anschließenden Spaltung und Abscheidung des Rußes durchgeführt.

Der Einsatz des Wasserstoffs als Prozeßgas führt zu einer Verdünnung des aus den Brennelementen freigesetzten Tritiums und einer Kontamination des gesamten Vergaser-Abgases. Deswegen sind sowohl für das Tritium als auch für das Krypton 85 die Entwicklung modifizierter Verfahren zur Abgasdekontamination erforderlich.

Entsprechend diesem vorgestellten HEAD END-Konzept erscheint eine Reduzierung der Abfallmengen um Faktor 3-4 verglichen mit der Fixierung des CO_2 zu CaCO_3 möglich.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1 HEAD-END einer Wiederaufarbeitungsanlage für Hochtemperatur-Reaktor-Brennelemente	1
1.2 C-14-Emission aus dem HEAD-END	4
1.3 Vergleich der Verfahren zur Abfallreduzierung	8
2. ZIELE DER ARBEIT	10
3. UNTERSUCHUNG ZUR VERGASUNG VON BRENNLEMENTGRAPHIT	11
3.1 Diskussion der Literaturstellen	11
3.2 Reaktionskinetik	13
3.2.1 Wasserstoff als Vergasungsmittel	13
3.2.2 Wasserdampf als Vergasungsmittel	15
3.2.3 Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch	15
3.3 Katalytische Vergasung des Brennelementgraphits	16
4. VERSUCHE ZUR VERGASUNG VON BRENNLEMENTGRAPHIT	20
4.1 Ziel der Versuche	20
4.2 Methodik der Versuchsdurchführung	21
4.2.1 Nicht-isothermes Studium der Reaktionskinetik	21
4.2.2 Numerische Bestimmung der Reaktionskonstanten	24
4.3 Versuchsaufbau	28
4.3.1 Auslegungskriterien	28
4.3.2 Fließbild der VBR-65-Versuchsanlage	29
4.3.3 Beschreibung der Baugruppen/Vergasungs-Bilanz-Reaktor	32
4.4 Vorbereitung der Probe	39
4.5 Diskussion der Versuchsergebnisse	42
4.5.1 Wasserstoffvergasung bei Normaldruck	42
4.5.2 Verbrennung von mit Ba- und Cs-imprägnierten Graphitproben	47
4.5.3 Wasserstoffvergasung bei Überdruck	48
4.5.4 Wasserdampfvergasung von Brennelementgraphit	56

	Seite
5. ABSCHIEDUNG DES KOHLENSTOFFS AUS DEM VERGASUNGS- PRODUKT	58
5.1 Grundlagen zur pyrolytischen Kohlenstoff- abspaltung	58
5.2 Pyrolytische Kohlenmonoxidzersetzung	59
5.3 Kohlenwasserstoffpfad	63
5.3.1 Kinetik der Methanpyrolyse	63
5.3.2 Auslegung eines Röhrenspaltovens	65
5.3.3 C_2H_2 -Umwandlung und Spaltung	65
5.4 Methanisierung des Kohlenmonoxids	68
5.5 Abfallmengen eines Vergasungs-HEAD-ENDS	70
6. BEHANDLUNG DER SPALTPRODUKTE IM HEAD-END-ABGAS	71
6.1 Spaltproduktkontamination des HEAD-END-Abgases	71
6.2 Spaltproduktabscheidung aus dem Vergaserabgas	73
7. KRITIKALITÄTSBETRACHTUNG ZUM VERGASUNGS-HEAD-END	74
7.1 Annahmen zur Kritikalitätsrechnung	74
7.2 Das Programm BUCKLINGMETHODE	76
7.3 Ergebnis der Kritikalitätsbetrachtung	77
7.3.1 H_2 im Lückenvolumen	77
7.3.2 H_2O im Lückenvolumen	79
7.4 Gültigkeit der Kritikalitätsbetrachtungen	80
8. HEAD-END-VERFAHRENSKOMBINATIONEN ZUR C-14-RÜCK- HALTUNG	81
8.1 Zerkleinerung (Linie 1)	81
8.2 Katalysatorimprägnierung (Linie 2)	83
8.3 Schwermetallgraphittrennschritt (Linie 3)	83
8.4 Nachbehandlung von TRISO-beschichteten Schwermetallkernen (Linie 4)	84
8.5 Spaltproduktreinigung (Linie 5)	85
8.6 Methanisierung (Linie 6)	85
8.7 Pyrolytische Kohlenstoffabspaltung (Linie 7)	86
8.7.1 Kohlenwasserstoffpfad	86
8.7.2 Kohlenmonoxidverfahrenslinie	87

	Seite
8.8 Endlagerungssichere Konditionierung (Linie 8)	87
8.8.1 Spaltrußkonditionierung	87
8.8.2 Fixierung des CO_2 als CaCO_3	88
8.9 Abfallmengen	88
8.10 Konzept eines Vergasungs-HEAD-ENDs	89
9. ZUSAMMENFASSUNG	90
LITERATURVERZEICHNIS	93
ANHANG	101

1. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

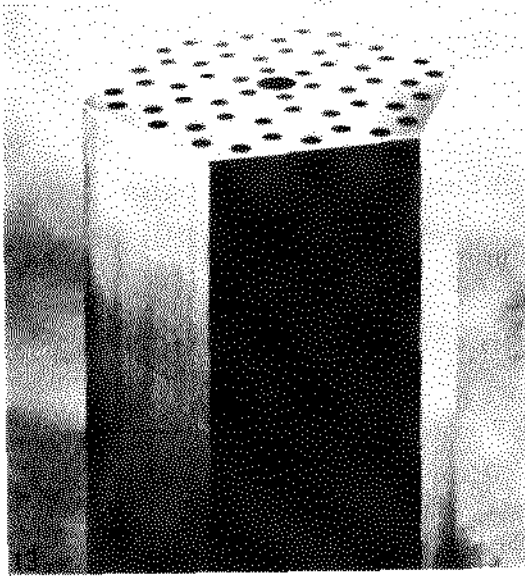
1.1 HEAD-END einer Wiederaufarbeitungsanlage für Hochtemperatur-Reaktor-Brennelemente

Gasgekühlte graphitmoderierte Hochtemperaturreaktoren (HTR) gehören zu den fortschrittlichen Kernreakortypen. Sie stellen zum einen unter dem Gesichtspunkt des Brennstoffkonzeptes als Thorium-Brüter eine Alternative zum U-Pu-Zyklus dar und bieten andererseits aufgrund der auf einem höheren Temperaturniveau von 750°C - 950°C auskoppelbaren Wärme neue Anwendungsmöglichkeiten als Wärmeerzeuger.

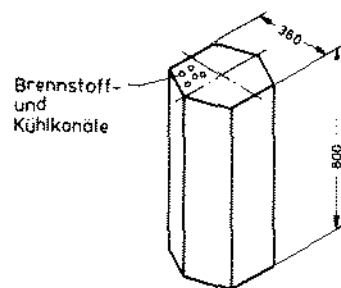
Das Charakteristikum dieses Reaktortyps ist der als Moderator und Matrix für die Schwermetall (SM)-Partikel verwendete Graphit sowie die Helium-Kühlung.

Im Verlauf der technischen Entwicklung sind zwei Brennelementtypen konzipiert worden. In den USA wurde das hexagonale Blockbrennelement mit einem Gesamtgewicht von ca. 130 kg entwickelt, während in Deutschland das Kugelbrennelement favorisiert wurde. Dies weist den Vorteil auf, daß der Brennelementwechsel kontinuierlich, ohne Abschalten des Reaktors, vorgenommen werden kann. In diesen Brennelementen sind quasihomogen die aus dem Brenn- bzw. Brutstoff bestehenden Schwermetallpartikel eingebettet, die je nach Brennstoffkonzept das Schwermetall in karbidischer bzw. oxydischer Form enthalten und mit mehreren Schutzschichten umgeben sind [1]. Abbildung 1 enthält die wesentlichen Daten der BE-Typen in einer Gegenüberstellung.

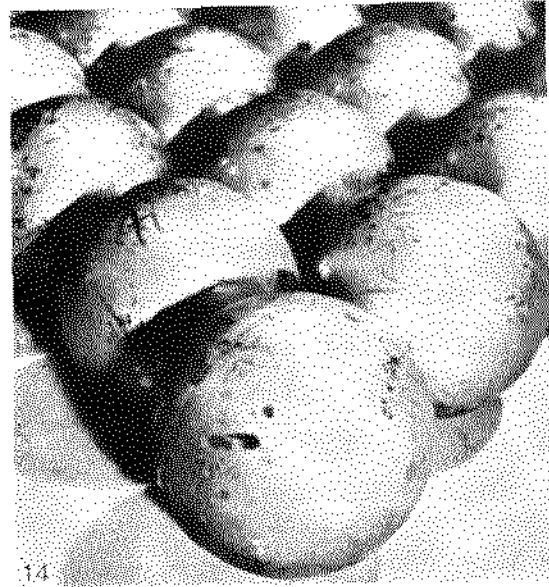
Unter dem HEAD-END einer Wiederaufarbeitungsanlage für Brennelemente versteht man alle Prozeßschritte, die die Brennelemente für die chemische Trennung des Schwermetalls von den Spaltprodukten vorbereiten. Bei den Brennelementen des Hochtemperaturreaktors besteht die Hauptaufgabe darin, den Graphit (ca. 90 Gew-%) zu beseitigen und die in ihm eingebetteten, beschichteten Brennstoffkerne freizulegen. Hierzu wird entsprechend dem zur Zeit gültigen Referenzverfahren das Brennelement in einer Mühle zerkleinert, das Mahlgut in einem Wirbelschichtofen ver-



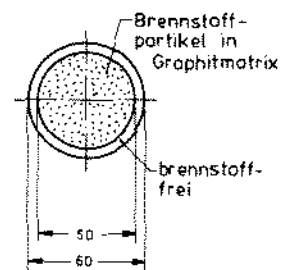
GAC-Blockbrennelement



m_{BE}	=	130 kg
m_C	=	103 kg
m_{pyc}	=	13 kg
m_{SM}	=	14 kg



THTR-Kugelbrennelement



m_{BE}	=	205 g
m_C	=	185 g
m_{pyc}	=	9 g
m_{SM}	=	11 g

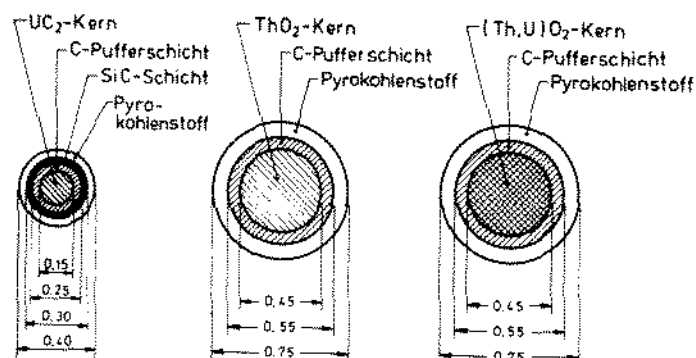


Abb. 1: Brennelement-Typen für gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren (Maße in mm)

brannt, wobei die Schwermetallpartikel als Produkt übrig bleiben und der Graphit zu Kohlendioxyd umgesetzt wird (Abb. 2) [2].

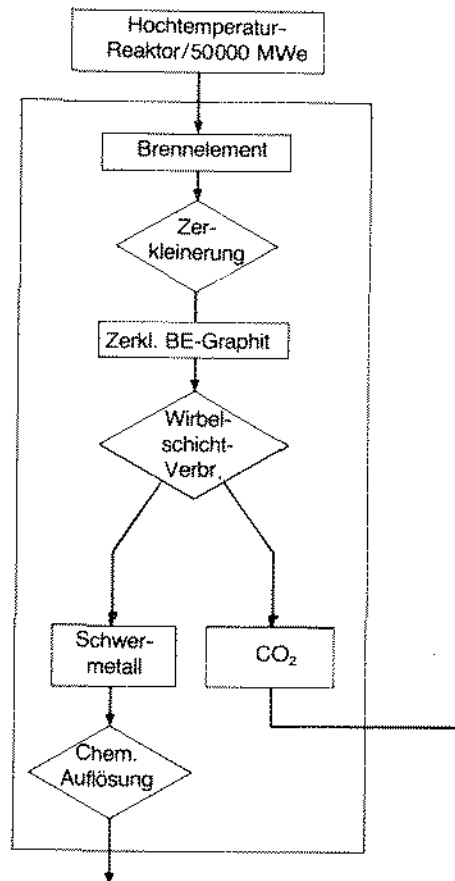


Abb. 2: HEAD-END-Prozeß [3]

Auf die ebenfalls zum HEAD-END gehörende chemische Auflösung des Schwermetalls wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Wegen der experimentell bewiesenen Möglichkeit, die Brennelemente mechanisch zu zerkleinern, das Mahlgut in einem Wirbelschichtofen mit Sauerstoff zu verbrennen und vor allem das Verbrennungsabgas von Spaltprodukten wie Krypton und Xenon [4] und Feinstäuben soweit reinigen zu können, daß nur Kohlendioxyd an die Atmosphäre abgegeben zu werden braucht, wurde seit Anfang der 70er Jahre die Verbrennung des Graphits als Trenn- und Beseitigungsschritt im HEAD-END-Verfahrenskonzept favorisiert [5].

1.2 C-14 Emission aus dem HEAD-END

In jüngster Zeit ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß das im Kernreaktor gebildete C-14, welches bei der Wiederaufarbeitung aus dem HTR-Brennelement freigesetzt wird, u. U. nicht mehr an die Atmosphäre abgegeben werden darf [6,7]. Verantwortlich für die Entstehung des C-14 Isotops sind kernphysikalische Umwandlungen der stabilen Nuklide N-14, O-17 und C-13 in C-14. In Abbildung 3 sind die Umwandlungsmechanismen entsprechend der Nomenklatur der Nuklid-Karte symbolisch dargestellt.

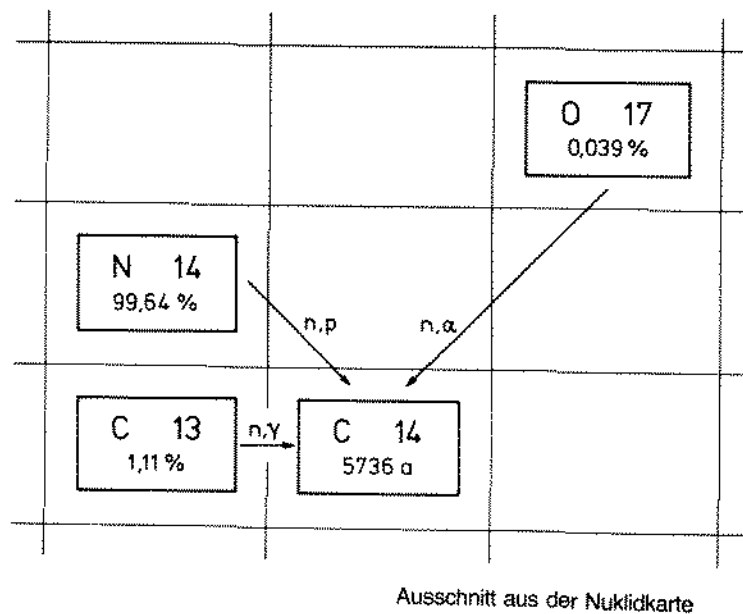


Abb. 3: Bildung des C-14

Der kritische Pfad für die Strahlenexposition infolge des C-14 ist die Ingestion, d. h. die Nahrungsaufnahme von mit C-14-angereicherten pflanzlichen und tierischen Produkten durch den Menschen. Als reiner β -Strahler wirkt C-14 praktisch ausschließlich nach der Aufnahme in den Körper. Wegen seiner langen Halbwertszeit von 5736 Jahren und der dadurch bedingten langen physikalischen Verweilzeit, würde die Freisetzung des kontaminierten Abgases zu einer Anreicherung des C-14 Inventars in der Biosphäre führen. Durch die Freisetzung von 5300 Ci/a bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen entsprechend 50 GW_{el} installierter

HTR-Leistung erhöht sich die durch das zusätzliche C-14 erzeugte Dosis um $1/3$ - bezogen auf den Normalpegel des C-14 in der Natur - für eine Person in der Nachbarschaft einer Wiederaufarbeitungsanlage auf $1,3 \text{ mrem/a}$ [8].

Abschätzungen über die C-14-Bildungsrate in Bezug auf die drei in der Hauptsache verantwortlichen Kern-Umwandlungen haben gezeigt, daß der C-14-Anteil aufgrund der Stickstoff-Verunreinigungen ca. 75 % beträgt. Die sich hieraus ergebende Forderung, die Brennelemente unter einer Schutzgasatmosphäre zu fertigen, um die N_2 -Verunreinigungen von vornherein zu vermeiden, scheidet wegen des zusätzlich erforderlichen hohen technischen Aufwandes aus [8].

Alternativ zur Unterdrückung der C-14-Entstehung besteht die Möglichkeit, die Emission in die Umgebung zu verhindern bzw. zu verringern. Zur Zeit wird am ICT der KFA untersucht, durch mechanische Vorabtrennung der brennstofffreien Zone schwermetallfreien kontaminierten Graphit zu erhalten. Der erreichbare Anteil an vorabgetrenntem Graphit beträgt ca. 40 Gew-% bezogen auf die BE-Masse und enthält einen überproportionalen Anteil an C-14-Isotopen in der Randzone aufgrund der N_2 -Kühlgasverunreinigungen. Die mechanische Abtrennung mit direkter Verfestigung und Endlagerung dieses Graphits könnte eine beträchtliche Verringerung der C-Emissionen bewirken [9]. Aufgrund der aufwendigen Mechanik sind die erfolgversprechenden kalten Versuche hinsichtlich des Einsatzes unter heißen Bedingungen noch einer kritischen Bewertung zu unterziehen.

In dem Bestreben, den hohen Entwicklungsstand und die verfahrenstechnischen Vorteile des Verbrennungs-HEAD-ENDs weiterhin zu nutzen, wurde ein Verfahren konzipiert, welches unter Beibehaltung des Verbrennungsverfahrens eine Rückhaltung des kontaminierten Kohlenstoffs ermöglicht.

Das vom Feinstaub und den radioaktiven Aerosolen und Edelgasen gereinigte Abgas wird anstatt dem Abluftkamin einem Rührbehälter zugeführt und reagiert dort mit Calciumhydroxid zu Calciumkarbonat. Nach der Abscheidung des Wassers in einem Absetzbecken wird der sedimentierte Feststoff getrocknet und steht anschließend in einer endlagerungsfähigen Form zur Verfügung. Abbildung 4 zeigt

das Fließbild für diesen Prozeß.

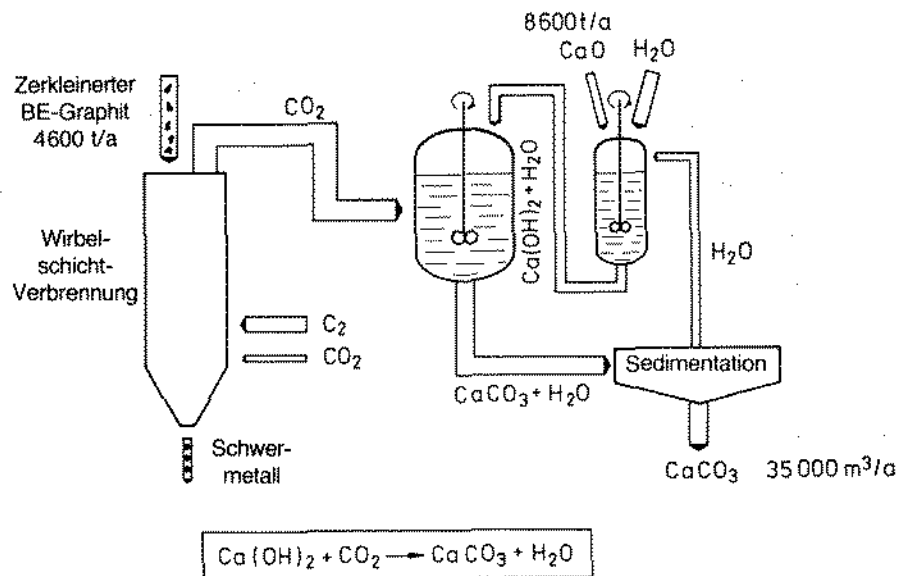


Abb. 4: Verbrennungs-HEAD-END mit anschließender Fixierung des Kohlendioxyds

Bei diesem Verfahren fallen je Jahr (bezogen auf 50.000 MW_{el}-HTR-Leistung) 35.000 m³ niedrig-aktiver Abfall an, d. h. 1 t kontaminierten BE-Graphits benötigt ca. 7 m³ Endlagerraum [8]. Da die Endlagerung solcher Volumina sehr aufwendig ist, wird versucht, diese Mengen zu reduzieren.

Unter diesem Gesichtspunkt wäre bei den gegebenen Voraussetzungen ein Prozeß ideal, bei dem als endzulagerndes Material nur der Graphit bzw. Kohlenstoff, eventuell mit Zuschlagmaterialien, die aus Gründen der Auslaugsicherheit und Feuerhemmung unentbehrlich sind, anfällt.

Die direkte thermische Spaltung von Kohlendioxyd in seine Bestandteile verbietet sich aus energetischen Gründen. Allerdings ist die pyrolytische Zersetzung von Kohlenstoffverbindungen mit relativ niedriger Bindungsenergie wie Kohlenmonoxid, Methan und Acetylen zu festem Kohlenstoff in der Gestalt von Ruß und der gasförmigen Komponente technisch realisierbar.

In der Abbildung 5 sind die bei den hier vorgestellten Umwandlungen ablaufenden chemischen Reaktionen zusammengestellt.

Reaktion	(kJ/mol)	Prozeß	Produkt-Gas (Hauptbestandteile)
Verbrennungs-Reaktion			
1) a. $C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$	- 123	Verbrennung	90 % CO_2 10 % CO
1) b. $CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$	- 283		
Boudouard-Reaktion			
2) $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	+ 160,9	Wasserdampf- vergasung	50 % H_2 30 % CO 15 % CO_2 5 % CH_4
heterogene Gas-Reaktion			
3) a. $C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$	+ 118,5		
3) b. $C + 2 H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + CO_2$	+ 16,3		
homogene Gas-Reaktion			
4) a. $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	- 42,3		
4) b. $CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	- 206,6		
heterogene Methanbildung			
5) $C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	- 83,8	Wasserstoff- vergasung	80 % H_2 20 % CH_4

Abb. 5: Kohlenstoffumwandlungs-Reaktionen

Die Verbrennung verläuft nach den Gleichungen 1 a und 1 b, wobei die Produktgaszusammensetzung stark von der Boudouard-Beziehung beeinflußt wird. Im Wirbelschichtofen entstehen ca. 90 % Kohlendioxyd und ca. 10 % Kohlenmonoxid.

Die Wasserdampfvergasung läuft vornehmlich entsprechend den Gleichungen 2 bis 5 ab. Die Methanbildung ist bei geringen Betriebsdrücken zu vernachlässigen. Neben 50 % Wasserstoff entstehen 30 % Kohlenmonoxid und 15 % Kohlendioxyd.

Die einfachste Umsetzung stellt die exotherme Methanbildung nach Gleichung 5 dar. Allerdings ist nur eine mäßige Gleichgewichtsausbeute zu erreichen, da dieser eine notwendige Temperaturerhöhung mit dem Ziel erhöhter Umsatzraten entgegenwirkt. Außerdem ist ein Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 100 bar erforderlich [3].

Während bei der Verbrennung der Prozeß zur Trennung der beschichteten Partikel vom Matrixgraphit den Graphit in das gas-

förmige Kohlendioxyd umwandelt, läßt sich durch Vergasungsprozesse, wie die Entwicklungen der konventionellen Kohletechnologie zeigen, ebenfalls der Graphit in gasförmiges Kohlenmonoxid oder Methan überführen. Dabei ist von Vorteil, daß beim Einsatz des Wirbelschichtverfahrens ebenfalls die Erfahrung aus dem Verbrennungsbetrieb genutzt werden kann wie z. B.

- Konstruktion der Anströmeinheit,
- Ausschleusen des sedimentierten Schwermetalls,
- Behandlung und Rückspeisung des Feinstaubes.

1.3 Vergleich der Verfahren zur Abfallreduzierung

In Abbildung 6 sind die zur Zeit auf der Basis des Verbrennungs- und Vergasungs-HEAD-ENDS verfolgten Abfall-Behandlungsverfahren zusammengestellt. Die Kalkulationen sind auf der Grundlage von 50.000 MW_{el} installierter HTR-Leistung gemacht worden, einer Zahl, die unter den gegenwärtigen Umständen als zu groß gewählt erscheint. Diese Bezugsgröße wird aber in dieser Arbeit im Sinne größerer Übersichtlichkeit (beim Vergleich mit älteren Publikationen) beibehalten.

In Schritt (1) werden die Brennelemente zerkleinert als Vorbereitung für den nächsten Prozeßschritt. Die Trennung des Schwermetalls vom Graphit erfolgt in Schritt (2). Je nach Art des Verfahrens

- Verbrennung,
- Vergasung,

ergeben sich für die Weiterbehandlung des kohlenstoffhaltigen Stoffstromes die angegebenen Alternativen (Schritt (3)).

Das dargestellte Schema soll die Einordnung der in dieser Arbeit zur Diskussion stehenden Verfahren in den Gesamtzusammenhang erleichtern.

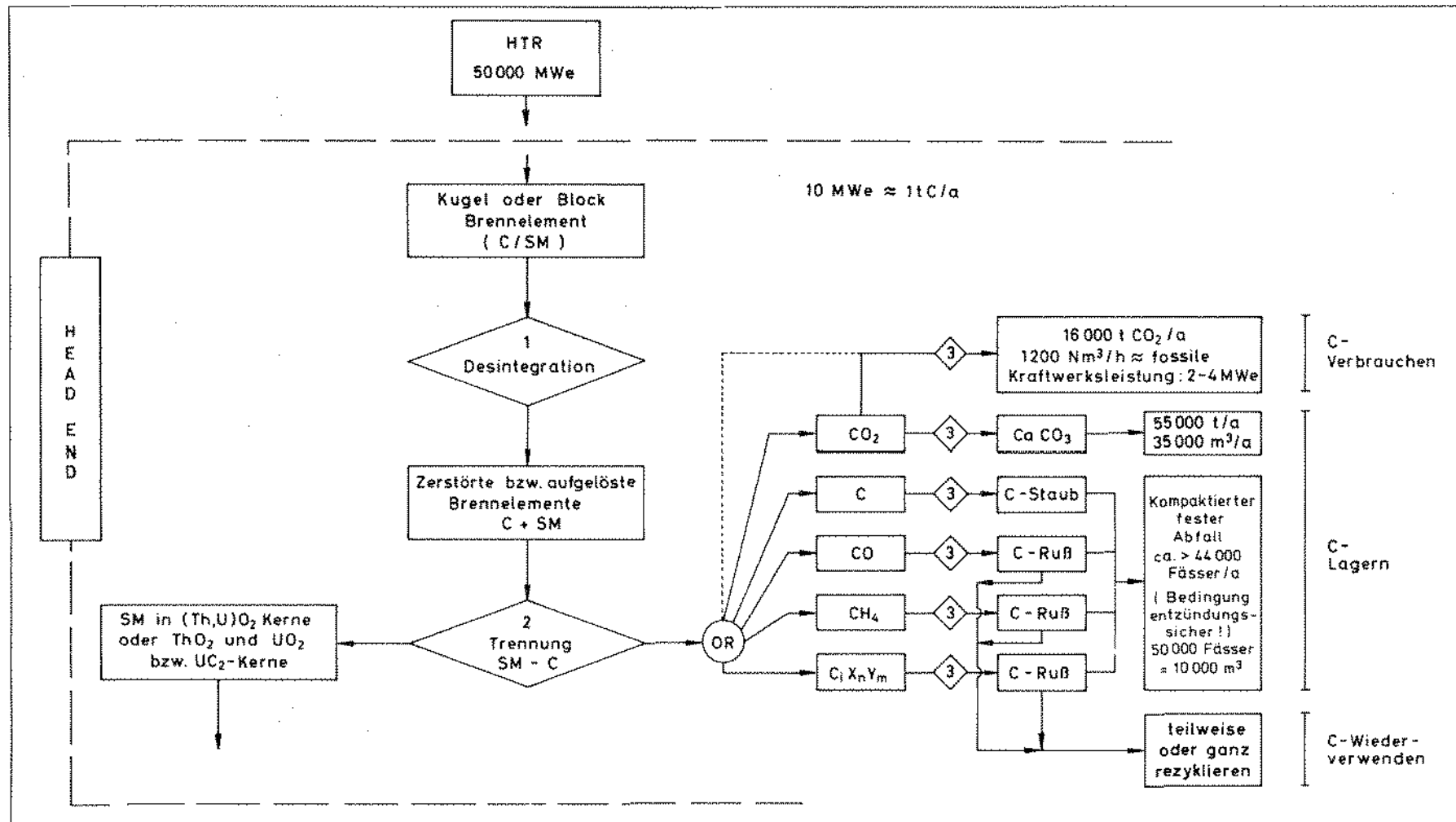


Abb. 6: Graphit/Schwermetall Trennung und Beseitigung im HEAD-END [10]

2. ZIELE DER ARBEIT

Es ist das Ziel dieser Arbeit, auf der Basis der Vergasung des Brennelementgraphits ein unter kerntechnischen Randbedingungen durchführbares Verfahrenskonzept zu entwickeln, welches eine erhebliche Verringerung der Abfallmengen erbringt. Bei der Verfolgung dieses Zieles werden zwei grundsätzliche Verfahrenswege untersucht:

1. Vergasung des BE-Graphits mit Wasserstoff zu Methan; pyrolytisches Zersetzen des Methans zu Ruß und Wasserstoff (Kohlenwasserstoff-Pfad).
2. Vergasung des BE-Graphits mit Wasserdampf zu einem Produktgas mit Kohlenmonoxid als Zielprodukt; Spalten des Kohlenmonoxids in seine Bestandteile (Kohlenmonoxidverfahrenslinie).

Obwohl in jüngster Zeit eine Fülle von Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Kohletechnologie im Bereich der Vergasung angefertigt worden ist, erlauben diese Ergebnisse keine Aussage darüber wie sich der hochreine Matrixgraphit hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit bei der Vergasung verhält. Aus diesem Grunde ist eine Hochdruck-Versuchsanlage aufgebaut und betrieben worden, mit deren Hilfe vergleichende reaktionskinetische Daten ermittelt werden, die gleichzeitig die Durchführbarkeit der vorgeschlagenen Verfahren demonstrieren sollen.

Für die sich an die Vergasung anschließenden Prozeßschritte der Abgasaufbereitung, Spaltproduktreinigung, Gaszerlegung und Konditionierung des Spaltrußes kann hinsichtlich der Einzelschritte weitgehend auf in der Industrie erprobte Verfahren zurückgegriffen werden. Ihre Verwendbarkeit einschließlich notwendiger Modifikationen wird diskutiert, um ein geschlossenes Vergasungs-HEAD-END-Konzept vorzustellen.

3. UNTERSUCHUNG ZUR VERGASUNG VON BE-GRAPHIT

3.1 Diskussion der Literaturstellen

Das Charakteristikum des Brennelementgraphits - seine hohe Reinheit (Ascheanteil < 170 ppm) - ist die Ursache dafür, daß die in großer Zahl vorhandenen Literaturquellen aus dem Bereich der konventionellen energietechnischen Kohlevergasung keine Aussagen über das Verhalten des Reaktorgraphits erlauben. Zu Beginn der Vergasungsforschung sind neben Versuchen an Kokskohle auch Experimente mit reinem Graphit durchgeführt worden, in denen der Reaktionsmechanismus, unbeeinflußt von katalytischen Einflüssen und Entgasungserscheinungen wie sie für Naturkohlen typisch sind, untersucht wurde. Hervorzuheben sind die Arbeiten von ZIELKE & GORIN [11], FELDKIRCHNER & LINDEN [12] und HEDDEN [13], in denen ein Modell der Methanbildung bei 100 % Wasserstoff als Vergasungsmittel vorgestellt wird. Bei den reaktionskinetischen Untersuchungen zur Wasserdampf-Vergasung sind die Ergebnisse von WICKE, HEDDEN & ROSSBERG [14], BLACKWOOD & McGRORY [15], GORING u. a. [16] und van HEEK, JUENTGEN, PETERS [17] zu nennen.

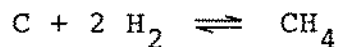
Von verschiedenen Autoren sind unter dem Gesichtspunkt der Korrosionsgefahr infolge von H_2 - und H_2O -Dampfverunreinigungen im Kühlgas Messungen an Reaktorgraphit vorgenommen worden [18, 19, 20]. Jedoch ist die in der Dimension $[mg/cm^2h]$ angegebene Korrosionsrate für eine Auswertung im Rahmen dieser Arbeit nicht geeignet.

Der Versuch, eine Systematik in die auf den Bereich der Vergasung gemachten Veröffentlichungen zu bringen mit dem Ziel, die Vorausberechnung eines zu entwerfenden Verfahrens zu gestatten, ist schwierig, da aufgrund der vielen unterschiedlichen Einflußgrößen die Versuchsbedingungen nicht vergleichbar sind. Einige seien hier erwähnt:

1. Die Art der untersuchten Probe reicht von reaktionsfreudiger Braunkohle über Schwelkokse bis zum außerordentlich trägen Graphit und Hochtemperaturkoks.

2. Die Form des Probengutes erstreckt sich von staubförmig und stückig bis zu Korrosionsratenbestimmungen an massiven Oberflächen.
3. Von großer Bedeutung ist die Vorbehandlung in Bezug auf Vorabbrandraten und die damit verknüpfte Größe der Porenoberfläche.
4. Die untersuchten Partialdruckbereiche des Vergasungsmittels variieren von wenigen mbar bis zu 250 bar.
5. Die untersuchten Temperaturbereiche bei isothermer und die Aufheizraten bei nichtisothermer Versuchsführung korrelieren nicht, so daß eine Extrapolation der Ergebnisse auf andere Randbedingungen nur unter Vorbehalt möglich ist.

Zur Verdeutlichung werden einige in den o. a. Arbeiten ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie E bei der Methanisierungsreaktion



angegeben:

358,3 kJ/mol [13]

280 kJ/mol [21]

230,3 kJ/mol [22]

129,8 kJ/mol [23]

Das bedeutet: Den Ergebnissen ist nur eine zum Teil beschränkte, auf die jeweiligen Versuchsbedingungen bezogene Gültigkeit zuzuordnen.

3.2 Reaktionskinetik

3.2.1 Wasserstoff als Vergasungsmittel

Die exotherme Methanbildung nach Gleichung (5) $C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$ - 83,8 kJ/mol stellt, da nur 2 gasförmige Reaktanden vorhanden sind, die einfachste Vergasungsreaktion dar. Entsprechend dem "Prinzip des kleinsten Zwangs" von Le Chatelier-Braun bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Verringerung und eine Druckerhöhung eine Steigerung des Gleichgewichtsanteils des Methan im Produktgasstrom. Der von ZIELKE & GORIN [11] formulierte Langmuir-Hinshelwood-Ansatz bestätigt für reinen Graphit qualitativ die direkte Druckabhängigkeit dieser Reaktion:

$$r_{CH_4} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1 k_3 c p_{H_2}^2}{k_2 + k_3 p_{H_2}}$$

c = Zahl der reaktionsfähigen randständigen $-CH=CH-$ Gruppen in der Gewichtseinheit der eingesetzten Kohle.

Da mit Annäherung des tatsächlichen Methanpartialdrucks an den Gleichgewichtsanteil die Umsatzrate sinkt, sollte ein Wasserstoffvergasungsprozeß bei niedriger Temperatur und hohem Druck durchgeführt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wird für den Druck als obere Grenze 100 bar angenommen. Da jedoch die Reaktionsrate speziell bei Nukleargraphit sehr gering ist, ist mindestens eine Temperatur von $1000^\circ C$ erforderlich. Der Methangleichgewichtspartialdruck beträgt bei dieser Temperatur und einem Druck von 100 bar $p_{PCH_4} = 37 \%$.

Wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit ist im technisch interessanten Temperaturbereich bis $1200^\circ C$ bei Feststoffpartikeln bis zu einem Durchmesser von einigen Millimetern allein der chemische Schritt geschwindigkeitsbestimmend, d. h. es braucht nicht mit Diffusionshemmung aufgrund von Transportvorgängen im Porenbereich gerechnet werden.

Übereinstimmend wird von verschiedenen Autoren angegeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und die mit ihr korrelierende Aktivierungsenergie stark vom Abbrand abhängig ist. Hieraus resul-

tieren möglicherweise die unterschiedlichen Angaben für die gemessenen Aktivierungsenergien, die einige Autoren ohnehin vorsichtshalber als scheinbare Aktivierungsenergien bezeichnet wissen wollen. Als Erklärung wird von FEISTEL [24] folgendes Reaktionsschema angegeben:

I	a	$\text{Kohle} \rightarrow \text{CH}_4 \cdot \text{C}_{\text{fl}} \cdot \text{C}^+ (\text{C}^-)$	Pyrolyse
	b	$\text{C}_{\text{fl}} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Hydrierung der Flüchtigen
II	a	$\text{C}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	schnelle hydrierende Vergasung
	b	$\text{C}^+ + \text{C}^+ \rightarrow \text{C}^-$	Inaktivierung
III		$\text{C}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	langsame hydrierende Vergasung
C^+ = reaktionsfreudiger Kohlenstoff C^- = reaktionsträger Kohlenstoff C_{fl} = Kohlenstoff in den Flüchtigen			

Abb. 7: Reaktionsschema der hydrierenden Vergasung

Aufgrund der bei der Pyrolyse unter Radikalbildung abgetrennten flüchtigen Bestandteile und Teere (Reaktion Ia) und der primären CH_4 -Bildung verbleiben im Feststoff freie Elektronen in Gestalt von reaktionsfreudigem Kohlenstoff C^+ . Dieser unterliegt anschließend zwei konkurrierenden Reaktionen und zwar der erwünschten Methanbildung (Reaktion IIa) und der unerwünschten Inaktivierung zu C^- (Schritt IIb), welche eine langsame hydrierende Vergasung nach sich zieht. Da auch bei der Vergasung von reinem Graphit der typische Verlauf der Umsatzrate mit einem Maximum zu Beginn, wie in den später erläuterten eigenen Versuchen beobachtet wurde, gegeben ist, ist anzunehmen, daß auch andere Mechanismen für die Bildung von aktiven Reaktionszentren vorhanden sind, da eine Pyrolyse bei Nukleargraphit, wie thermogravimetrische Messungen gezeigt haben, nicht zu beobachten war. Obwohl in einigen Veröffentlichungen [11], [12] bei Untersuchungen an verschiedenen Kohlen und Koksen der Einfluß der nichtvergasbaren Ascherückstände unberücksichtigt bleibt, ist der meist beschleunigend wirkende Einfluß der katalytisch wirkenden Aschebestandteile unbestritten.

3.2.2 ----- Wasserdampf als Vergasungsmittel

Die Beschreibung der Reaktionskinetik der Wasserdampfvergasung gestaltet sich ungleich schwieriger, da an ihr (vgl. Abb. 5) mehrere konkurrierende homogene und heterogene Reaktionen beteiligt sind, die entsprechend den jeweiligen thermodynamischen Randbedingungen des Prozesses ein vielfältig verknüpft System von Gleichgewichtsbedingungen darstellen. Ein Berechnungsverfahren zur Kalkulation der Gleichgewichtskonzentrationen in der Gasphase wird von BARIN & KNACKE [25] vorgestellt.

WICKE & ROSSBERG [14] beschreiben in einem Modell den Reaktionsmechanismus der Wasserdampfvergasung als 4-stufigen Prozeß: Nach einer anfänglichen Adsorption eines H_2O -Moleküls erfolgt eine Reaktion des O-Atoms unter Bildung eines Oberflächenoxids. Anschließend erfolgt eine Desorption des Wasserstoffs und eine Abspaltung des Oberflächenoxids entweder in der Form von CO oder nach einer erneuten Reaktion mit Wasserdampf in Form von CO_2 und H_2 . Innerhalb dieser Reaktionskette ist die Dissoziation des adsorbierten Wassermoleküls geschwindigkeitsbestimmend. Die Wasserdampfsättigung der Reaktionsoberfläche ist somit verantwortlich für die Umsatzgeschwindigkeit. Allerdings geht bei Temperaturen unterhalb von 1000°C im Bereich von 10 bar die Reaktionsordnung bzgl. des Wasserdampfes von 1 auf 0 über, so daß die Wasserdampfvergasungsrate keine Druckabhängigkeit mehr zeigt [14], [26].

3.2.3 ----- Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch

Bei der Kombination der zwei Vergasungsmittel H_2 und H_2O_d sind zwei Gesichtspunkte zu beachten. Wird dem Wasserstoff Wasserdampf zugefügt, so erhöht sich einerseits die Methanbildung zusätzlich, was möglicherweise auf den nach der Dampfdissoziation vorliegenden reaktionsfreudigen atomaren Wasserstoff zurückzuführen ist. Andererseits wirkt die Anwesenheit von Wasserstoff inhibierend auf die CO-Bildung, was von Bedeutung ist, wenn eine bestimmte Produktgaszusammensetzung gefordert wird.

Betrachtet man die Kohlenstoffumsatzrate ohne Rücksicht auf die Abgaszusammensetzung, kann generell folgendes Reaktionsverhalten beobachtet werden: Im Pyrolysebereich bewirkt ein Zusatz von Wasserstoff immer eine Steigerung der Umsatzrate verglichen mit reiner Wasserdampfvergasung. Auch darüber hinaus ($> 650^{\circ}\text{C}$) ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei allen Partialdruckverhältnissen (reiner Wasserdampf ausgenommen) umso größer, je höher der Wasserstoffanteil im Vergasungsmittel ist. Allerdings steigt auch der Temperatureinfluß auf die Umsatzgeschwindigkeit mit dem Wasserdampfanteil. Deshalb liegt oberhalb von 830°C die Umsatzgeschwindigkeit der reinen Wasserdampfvergasung immer über derjenigen bei Verwendung von Wasserdampf-Wasserstoffgemischen [24].

3.3 Katalytische Vergasung des Brennelement-Graphits

Die Bandbreite der in früheren Untersuchungen gemessenen Aktivierungsenergien und stark abweichenden Reaktionsverhalten in Abhängigkeit von der Herkunft der kohlenstoffhaltigen Probe, haben verschiedene Autoren dazu veranlaßt, eine Ursache für dieses Verhalten in den unvergasbaren Ascheanteilen, besonders der Naturkohlen, zu suchen.

Hierzu wurden hochreine Kohlenstoffproben gezielt mit Verunreinigungen dotiert, so daß bei vergleichenden Messungen die auftretenden Effekte diskret beobachtet werden konnten.

Die Autoren TAMAI und TOMITA [27,28,29] haben systematische Experimente mit den Übergangsmetallen der VIII. Hauptgruppe durchgeführt. Als Ausgangsmaterial für die Imprägnierung wurden verschiedene Kohlenstoffproben von Aktivkohle mit einer mikroskopischen Porenoberfläche von $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ bis zu stark graphitisierten Prüflingen mit sehr geringer Porenoberfläche verwandt. Die Imprägnierung mit den gewünschten Katalysatoren erfolgte mittels Metallchloridlösungen. Die Ergebnisse der Wasserstoffvergasung von imprägnierten Aktivkohleproben sind in Abb. 8 zusammengestellt.

Dabei zeigt sich, daß generell durch Einsatz eines Katalysators die Umsatzgeschwindigkeit im Vergleich zu reinem Graphit be-

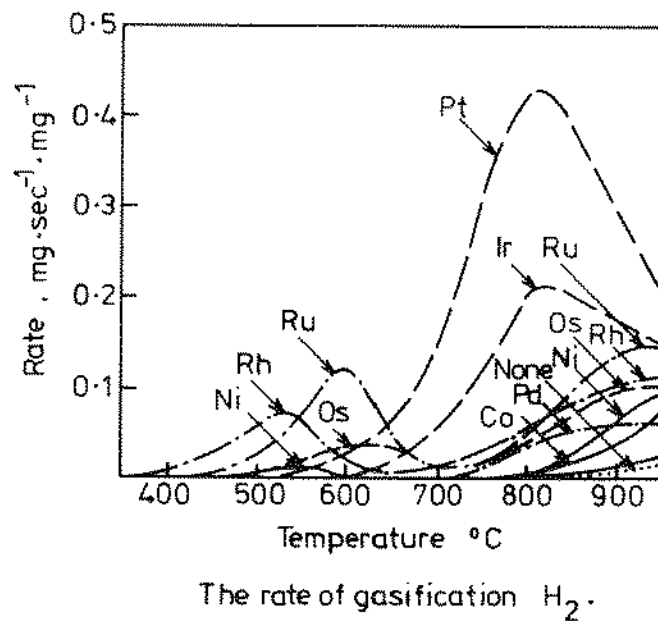


Abb. 8: Umsatzgeschwindigkeit bei Wasserstoffvergasung [28]

trächtlich erhöht werden kann, bzw. daß sich der Temperaturbereich für ausreichende Umsatzraten erheblich senken läßt. Rhodium und Ruthenium weisen ein Maximum im Bereich von 500° - 600°C auf, während Platin und Iridium ein wesentlich höheres Umsatzmaximum zeigen, welches aber eine Temperatur von 800°C erfordert. Für Nickel und Eisen wurde kein signifikanter Einfluß festgestellt, was im Kontrast zu den Ergebnissen von anderen Autoren steht. Als verantwortlich für die katalytische Wirkung wird die Metall-Gas-Interaktion angesehen. Dabei geht man von der Vorstellung aus, daß der Katalysator als Dissoziationsbeschleuniger für das Gasmolekül wirkt, indem er eine Zwischenverbindung, vergleichbar einem Metalloxid, mit dem Gas eingeht. Diese instabile Zwischenverbindung ist wiederum in der Lage, den Kohlenstoff zu oxidieren, wobei der Katalysator in seine ursprüngliche reduzierte Form zurückkehrt. Eine andere Theorie besagt, daß der Katalysator lediglich die Dissoziation der H₂-Moleküle aktiviert und sich dann der atomare Wasserstoff an aktiven Zentren der Kohlenstoffoberfläche zu Methan umsetzt [30].

Bei Einsatz eines Platinkatalysators haben REWICK u. a. [31] beobachtet, daß die Methanbildung der H₂-Dissoziation auf der Platinoberfläche proportional ist. Dabei ist die Produktionsrate des atomaren Wasserstoffs proportional der Wurzel des Wasser-

stoffdruckes.

LONG & SYKES [32] geben an, daß Eisen und Vanadium in reduzierter Form vorliegen müssen, da eine Metalloxidbildung zu einer Inaktivierung der Katalysatoren führt. McKEE [33] zeigt ebenfalls, daß die Eisen- und Nickel-katalysierte Graphitvergasung schon bei ca. 750°C einsetzt. Ferner wirken geringe Anteile Wasserdampf (2,3 mbar) zusätzlich stark beschleunigend. Als Optimum für den relativen Anteil des Katalysators im Kohlenstoff hat sich ca. 1 Gew-% ergeben. Höhere Imprägnierungsanteile zeigen nur noch einen degressiven Verlauf der Umsatzsteigerung.

In einer umfangreichen Untersuchung zur Kinetik der eisenkatalysierten Wasserstoff-Druckvergasung haben HAHN & HUETTINGER [34,35] an äußerst reaktionsträgem Petrolkoks beobachtet, daß bei Normaldruck der Katalysator keinen Einfluß zeigt, mit zunehmendem Druck wirksamer wird und bei 9 - 11 bar ein Umsatzmaximum aufweist. Als Probe lag der Koks in einer Körnung von 1 - 2 mm vor und ist mit Hilfe einer Eisensulfatlösung im Vakuumverfahren imprägniert worden. Nach einer entsprechenden Vorbehandlung lag das Eisen bei Versuchsbeginn jeweils in reduzierter Form vor.

Während die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Effekte geeignet sind, den Vergasungsvorgang gezielt zu steuern und zu beschleunigen, sollen im folgenden die Auswirkungen von Verunreinigungen erörtert werden, die in ihrer Existenz und Konzentration primär nicht zu beeinflussen sind.

In Abb. 9 ist eine Aufstellung gemacht, die eine repräsentative Spaltproduktzusammensetzung eines bestrahlten HTR-Brennelementes enthält.

Bei den systematischen Untersuchungen bzgl. der Einflüsse der Spaltprodukte auf das H_2O_d - und H_2 -Korrosionsverhalten des Reaktorgraphits wird in [19] angegeben, daß die Erdalkalimetalle und die Elemente der 6. und 8. Nebengruppe die Wasserdampfkorrosion katalytisch beschleunigt. BURNETTE & ZUMWALT [37] geben an, daß durch Ba und Sr eine Aktivitätssteigerung um den Faktor 1000 bzw. 130 möglich ist, während den Alkalimetallen (untersucht: Cs) keine katalysierende Wirkung zugeschrieben wird.

Element	g/GW _{d th}
H-3	0,000358
Ge	0,00405
As	0,00145
Se	0,701
Br	0,237
Rb	4,88
Sr	10,2
Y	5,59
Zr	36,6
Nb	0,00127
Ma	27,7
Tc	6,16
Ru	12,2
Rh	1,64
Pd	3,63
Ag	0,0476
Cd	0,161
In	0,00684
Sn	0,269
Sb	0,0926
Te	4,78
J	2,42
Xe	44,4
Cs	20,3
Ba	12,4
La	10,7
Ce	25,9
Pr	11,0
Nd	35,8
Pm	0,502
Sm	5,77
Eu	0,82
Gd	1,14
Dy	0,00101
Ho	0,0000901
Er	0,00235

Abb. 9: Spaltprodukt-Massenanteile eines HTR-Brennelements (HEU) nach einer Abklingzeit $t = 1$ a, bezogen auf einen Abbrand von 1 GW_{d th} [36]
(1 GW_{d th} $\hat{=}$ 1,99 kg Schwermetall bzw. 177 Kugel-BE)

Das Verhalten von Cu, Zn, Cd, Pb und Ag wird als inaktiv bezeichnet [33]. Eine quantitative Bewertung dieser Einflüsse aufgrund der vorliegenden Daten ist nicht möglich, zumal das Zusammenwirken verschiedener katalytisch wirkender Materialien eine zusätzliche, nicht abschätzbare Reaktivitätssteigerung be-

wirken kann. Ferner ist bei verschiedenen Elementen eine Temperaturabhängigkeit festgestellt worden [38].

Allerdings dürfen diese Einflüsse nicht überbewertet werden, da die untersuchten Spaltprodukte im Schwermetallkern fest eingelagert sind und infolgedessen eine stark inhomogene Verteilung, bezogen auf die zerkleinerten Brennelemente aufweisen. Die Grundvoraussetzung für die Einflußnahme auf die Vergasung ist die Freisetzung aus den unterschiedlichen Beschichtungen, die den Schwermetallkern umhüllen. Zur Zeit liegen aber noch keine gesicherten Angaben vor, welche Bruchrate aufgrund der Zerkleinerung und Behandlung im Wirbelschichtverfahren bei heißen abgebrannten Brennelementen zu erwarten ist.

4. VERSUCHE ZUR VERGASUNG VON BRENNLEMENT-GRAPHIT

4.1 Ziel der Versuche

Die Fülle der vorhandenen, jedoch stark divergierenden Angaben über die Umsatzrate als wichtigster Kenngröße zur Beurteilung der Durchführbarkeit des geplanten Verfahrens, macht es erforderlich, Versuche an repräsentativem Versuchsgut durchzuführen.

Das angestrebte Ziel ist einmal, die Durchführbarkeit der Vergasung selbst zu demonstrieren und zum anderen die optimalen Betriebsparameter zu ermitteln, unter denen das geplante Verfahren unter kerntechnischen Randbedingungen durchführbar ist.

Dazu werden die Untersuchungen sowohl mit Wasserdampf wie auch mit reinem Wasserstoff durchgeführt. Erwartungsgemäß ist die Wasserstoffvergasung eine äußerst träge Reaktion. Um die Reaktionsparameter von mind. 1000°C und 100 bar auf praktikable Werte zu senken, werden die Graphitproben mit verschiedenen Katalysatormetallen imprägniert und das Verhalten untersucht.

4.2 Methodik der Versuchsdurchführung

4.2.1 Nicht-isothermes Studium der Reaktionskinetik

Die Untersuchungen werden nach einer Methode durchgeführt, mit deren Hilfe die Kinetik der Reaktionsabläufe nicht unter isothermen Bedingungen, sondern bei mit der Zeit ansteigender Temperatur beobachtet werden. Diese Versuchstechnik weist folgende Eigenheiten auf:

- bei einfachen Reaktionen ist es anhand eines Versuches möglich, die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor zu bestimmen,
- Änderungen des Reaktionsmechanismus im untersuchten Temperaturbereich sind leicht an der Abweichung der gemessenen Kurven von den für einfache Reaktionen theoretisch ableitbaren zu erkennen,
- parallel ablaufende Reaktionen können durch geeignete Wahl der Versuchsparameter (Aufheizrate) unterschieden und ggf. auch quantitativ getrennt werden,
- die Versuchsdurchführung vereinfacht sich, da im Vergleich zur isothermen Technik ständig mit der gleichen Aufheizrate gearbeitet wird [39].

Diese Vorteile kommen besonders beim Studium von irreversiblen heterogenen Gas-Feststoffreaktionen zum Tragen, da bei isothermer Versuchsführung zur Erfassung aller Umsetzungen mehrere Versuche auf unterschiedlichen Temperaturniveaus erforderlich sind. Ferner bietet die nicht-isotherme Technik die Möglichkeit, das Ineinandergreifen von Parallelreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur-Zeit-Funktion zu erkennen, woraus wichtige Informationen für die technische Durchführung des Prozesses gewonnen werden. Als Beispiel sei auf die unterschiedliche Temperaturverschiebung bei Parallelreaktionen durch Veränderung der Aufheizrate hingewiesen.

Jedoch ist der mathematische Aufwand beträchtlich, um aus dem über der Zeit bzw. der Temperatur gemessenen Umsatzprofil die gewünschten Angaben wie Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor und Reaktionsordnung zu erhalten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von chemischen Prozessen bei konstanter Temperatur kann allgemein folgendermaßen formuliert werden:

$$r = \frac{d\xi}{dt} = k \cdot c_i^n \quad (6)$$

r = Reaktionsgeschwindigkeit

ξ = Stoffmengenvariable

t = Zeit

c_i = Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Partner

n = Ordnung der Reaktion bzgl. der betreffenden Reaktanden

Betrachtet man die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Umsetzung unter nichtisothermen Bedingungen, läßt sich für ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Reaktanden folgender allgemeiner Ansatz formulieren:

$$\frac{d\xi}{dt} = f(T) \cdot g(c_i) \quad (6a)$$

Wählt man ein lineares Zeitgesetz, ergibt sich für die Ableitung:

$$\frac{dT}{dt} = m(t) = \text{konst.} \quad (7)$$

$m(t)$ = Aufheizgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t

Die Konzentrationsfunktion ergibt sich in der allgemeinen Form zu:

$$g(c) = c^n \quad (8)$$

n = Reaktionsordnung

Vielfach ist die Reaktionsordnung nur eine formale Größe, mit der man die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration richtig beschreiben kann. Bei den zu untersuchenden Reaktionen ist, wie allgemein angegeben wird, mit einer Reaktionsordnung $n = 1$ zu rechnen. Ein Kriterium dazu ist, daß

die Gas-Festkörperreaktion nicht an Grenzflächen gebunden ist.

Die Temperaturabhängigkeit wird durch die Arrheniusgleichung beschrieben:

$$f(T) = k(T) = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (9)$$

k_0 = Frequenzfaktor (1/min für $n=1$)

E = Aktivierungsenergie (kJ/mol)

R = Allgemeine Gaskonstante (kJ/mol·grd)

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (1/min für $n=1$)

Formuliert man unter folgenden Randbedingungen

- Temperaturführung: nicht isotherm; $m = \text{konst.}$
- Reaktionsordnung: $n=1$
- Reaktion: irreversibel

eine Gleichung zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich die Beziehung:

$$-\frac{dc}{dT} = \frac{k_0 c_0}{m} \exp \left[-\frac{E}{RT} - \frac{k_0 \cdot RT^2}{m \cdot E} \cdot e^{-E/RT} \right] \quad (10)$$

c_0 = Anfangskonzentration der vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen
[40]

Sie setzt sich im Prinzip aus zwei multiplikativen Termen zusammen, deren Tendenzen für $T \rightarrow \infty$ entgegengesetzte Trends aufweisen. Während der erste Term die Temperaturabhängigkeit nach der Arrheniusbeziehung ausdrückt und als Grenzwert k_0/m anstrebt, berücksichtigt der zweite Anteil die Konzentrationsabnahme bei fortschreitender Versuchsdauer und strebt gegen Null, d. h. die graphische Darstellung der Funktion durchläuft ein Maximum.

Voraussetzung für die Anwendung dieses Algorithmus ist, daß beim Durchlaufen der unterschiedlichen Temperaturbereiche kein Wechsel des Reaktionsmechanismus oder Parallelreaktionen vorliegen und daß die Wärmetönung keinen nennenswerten Einfluß auf die Solltemperatur ausübt.

4.2.2 Numerische Bestimmung der Reaktionskonstanten

In der oben angegebenen Beziehung für die Reaktionsgeschwindigkeit ist als Parameter nur die Variable T bzw. T^2 enthalten. Jedoch sind insgesamt 3 Koeffizienten unbekannt:

$$k_0, c_0 \text{ und } E.$$

Zur Bestimmung der Unbekannten wird mit Hilfe einer linearen Regressionsanalyse eine Approximation der Koeffizienten vorgenommen. Für die Anwendung dieses Verfahrens müssen folgende Voraussetzungen gegeben sein:

- Der ausgewählte Formeltyp muß primär die physikalischen Gesetze und Formeln berücksichtigen, die phänomenologisch den Ablauf des Experimentes bestimmen.
- Um den mathematischen Aufwand vertretbar zu halten, ist der ausgewählte Formeltyp soweit als möglich in eine lineare Gleichung umzuformen.

Die erste Forderung ist durch die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (10) erfüllt. Die gewünschte Linearisierung wird durch folgende Transformationen erreicht:

Durch Logarithmieren ergibt sich:

$$\ln \frac{dc}{dt} = \ln \frac{k_0 c_0}{m} - \frac{E}{RT} - \frac{k_0 \cdot R}{m \cdot E} \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (11)$$

Wählt man ferner nachstehende Substitutionen

$$\begin{aligned} y &\stackrel{!}{=} \ln \frac{dc}{dt} \\ a_0 &\stackrel{!}{=} \ln \frac{k_0 \cdot c_0}{m} \\ a_1 &\stackrel{!}{=} -E/R & x_1 &\stackrel{!}{=} 1/T \\ a_2 &\stackrel{!}{=} \frac{-k_0 \cdot R}{m \cdot E} & x_2 &\stackrel{!}{=} T^2 \end{aligned}$$

läßt sich der allgemeine Ansatz wie folgt formulieren:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 \cdot e^{a_1 x_1} \quad (12)$$

Um die erforderliche allgemeine lineare Form zu erhalten, setzt man

$$x_2' \stackrel{!}{=} x_2 \cdot e^{a_1 x_1}$$

daraus folgt

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2' \quad (13)$$

In dieser Form kann die Approximation der Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 unter Einsatz einer dreidimensionalen linearen Regressionsanalyse vorgenommen werden. Dabei ist aufgrund der zuletzt vorgenommenen Substitution nach Vorgabe eines Anfangswertes für a_1 durch Iteration des ganzen Verfahrens die Approximation durchzuführen.

Nach Erreichen der gewünschten Genauigkeit werden die gesuchten reaktionskinetischen Größen durch Resubstitution ermittelt:

$$\begin{aligned} E &= a_1 \cdot R \\ k_0 &= a_1 \cdot a_2 \cdot m \\ c_0 &= 1/(a_1 \cdot a_2 \cdot e^{a_0}) \end{aligned}$$

Die Theorie der Regressionsanalyse besagt, daß die Koeffizienten einer Modellgleichung in der Weise bestimmt werden, daß die Summe der Abweichungen der experimentell ermittelten Wertepaare von den Funktionswerten dieser Modellgleichung minimal wird. Dazu wird das GAUSSSCHE Prinzip der kleinsten Quadrate angewandt.

Differenziert man die dreidimensionale lineare Gleichung

$$z = a_0 + a_1 x + a_2 y$$

nach den Koeffizienten, ergibt sich ein lineares Gleichungssystem, welches nach einer Division durch n (n = Zahl der Beobachtungen) sich in Matrizenschreibweise darstellt:

$$\begin{pmatrix} 1 & \bar{x} & \bar{y} \\ 0 & \sum_j \tilde{x}_i^2 & \sum_j \tilde{x}_i \cdot \tilde{y}_i \\ 0 & \sum_j \tilde{x}_i \cdot \tilde{y}_i & \sum_j \tilde{y}_i^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{z} \\ \sum_j \tilde{x}_i \cdot \bar{z} \\ \sum_j \tilde{y}_i \cdot \bar{z} \end{pmatrix}$$

mit

$$\tilde{x}_i = (x_i - \bar{x}); \quad \bar{x} = \frac{\sum_j x_i}{n} \quad \text{analog für:} \\ \tilde{y}_i; \quad \bar{z}_i$$

$$\sum_j \tilde{x}_i \tilde{y}_i = \sum_j (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) \quad \text{analog für:} \\ \sum_j \tilde{x}_i \tilde{z}_i; \\ \sum_j \tilde{y}_i \tilde{z}_i$$

Nach den Koeffizienten a_2 ; a_1 ; a_0 aufgelöst ergibt sich:

$$a_2 = \frac{\sum_j \tilde{y}_i \cdot \bar{z}_i \cdot \sum_j \tilde{x}_i^2 - \sum_j \tilde{x}_i \cdot \bar{z}_i \cdot \sum_j \tilde{x}_i \tilde{y}_i}{\sum_j \tilde{x}_i^2 \cdot \sum_j \tilde{y}_i^2 - \sum_j \tilde{x}_i \cdot \tilde{y}_i}$$

$$a_1 = \frac{\sum_j \tilde{x}_i \tilde{z}_i - a_2 \cdot \sum_j \tilde{x}_i \tilde{y}_i}{\sum_j \tilde{x}_i^2}$$

$$a_0 = \frac{1}{n} (\sum_j \tilde{z}_i - a_1 \sum_j \tilde{x}_i - a_2 \sum_j \tilde{y}_i)$$

Der Regressionskoeffizient R^2 stellt ein Maß für die Güte der Approximation dar. Sein optimaler Wert strebt von 0+ /1/:

$$R^2 = \frac{\frac{(\sum_j \tilde{x}_i \tilde{z}_i)^2}{\sum_j \tilde{x}_i^2 \cdot \sum_j \tilde{z}_i^2} - \frac{2 \cdot \sum_j \tilde{x}_i \tilde{z}_i \cdot \sum_j \tilde{y}_i \tilde{z}_i \cdot \sum_j \tilde{x}_i \tilde{y}_i}{\sum_j \tilde{x}_i^2 + \sum_j \tilde{y}_i^2 + \sum_j \tilde{z}_i^2} + \frac{(\sum_j \tilde{y}_i \tilde{z}_i)^2}{\sum_j \tilde{y}_i^2 \cdot \sum_j \tilde{z}_i^2}}{1 - \frac{(\sum_j \tilde{x}_i \tilde{y}_i)^2}{\sum_j \tilde{x}_i^2 \cdot \sum_j \tilde{y}_i^2}}$$

Zur Durchführung der umfangreichen Rechenoperationen wurde ein Programm für den mathematischen wissenschaftlichen Taschenrechner TI 59 (Fa. Texas Instruments) erstellt, mit dessen Hilfe, unabhängig von einer Zentralrechneranlage, die Kalkulationen ausgeführt werden konnten. Zusätzlich wurden mit dem angeschlossenen Drucker die experimentellen Werte und der Kurvenverlauf der errechneten Funktion in einer Darstellung aufgezeichnet, so daß zusätzlich zum Regressionskoeffizienten eine direkte optische Beurteilung der Güte der Approximation möglich war.

An der Summenkurve des Kohlenstoffumsatzes (zugehörige Ordinate: rechts) kann auf einfache Weise das Fortschreiten der Vergasung beobachtet werden.

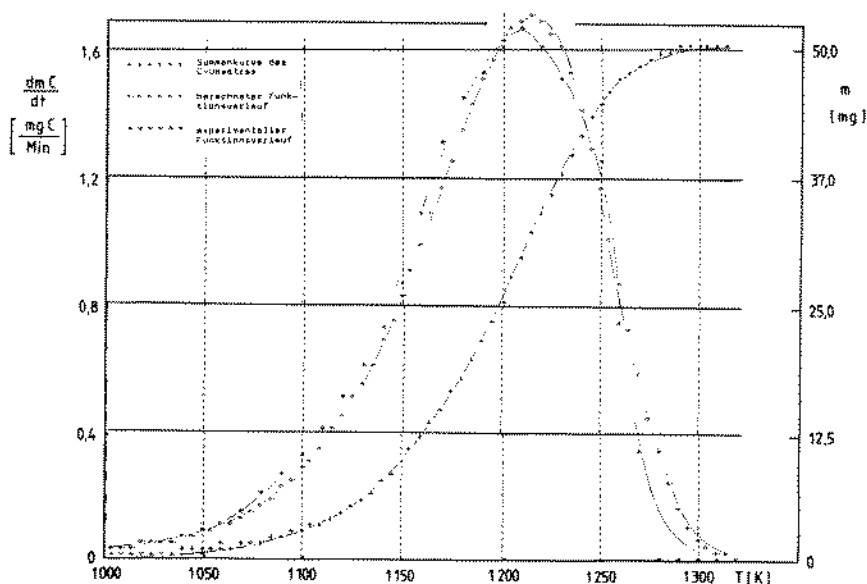


Abb. 10: Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter anhand nicht-isothermer Versuchstechnik

In Abb. 10 ist als Beispiel eine derartige Darstellung abgebildet. Die gute Übereinstimmung der beiden Kurvenzüge ist deutlich zu erkennen. Dies ist eine Bestätigung dafür, daß die in Abschnitt 4.2.1 formulierte Modellgleichung geeignet ist, den Ablauf der Reaktion zu beschreiben.

Die vollständige Programmauflistung ist im Anhang beigelegt. Als programmiertechnische Besonderheit ist anzumerken, daß bei der

Vorgabe des Startwertes zur Durchführung der Iteration nicht der Einfachheit halber $a_1 = 1$ gesetzt werden darf, da nach dem ersten Lauf sich für das Produkt $a_1 \cdot x_1$ ein Betrag ergibt, der als Exponent der e-Funktion im zweiten Iterationslauf zur Kapazitätsüberschreitung des Rechners führt. In der Eingaberoutine (Schritt: 227 ff) ist aus diesem Grunde ein selbsttätiges "preset" für a_1 vorgesehen, welches die Fehlerbedingung vermeidet.

4.3 Versuchsaufbau

4.3.1 Auslegungskriterien

Aufgrund der vorgesehenen Versuchstechnik und des geplanten Versuchsprogramms werden an die Versuchsanlage folgende Anforderungen gestellt:

Der Versuchsreaktor wird als Differentialfestbettreaktor betrieben, d. h. das Reaktionsgas wird der Probe in hohem Überschuß als Spülgas zugeführt, so daß weder Rückreaktionen in der Gasphase noch Erreichen von Massengleichgewichten mit dadurch bedingter Reaktionshemmung zu erwarten sind. Die Probe wird von oben nach unten durchströmt, um Feinstaubaustrag zu vermeiden. Die Gasmenge beträgt 300 bis 600 Nl/h. Die Apparatur ist für 100 bar bei der maximalen Proben temperatur von 1050°C ausgelegt. Die Probe selbst befindet sich in einem Quarzglasrohr, um katalytische Metallwandreaktionen auszuschließen. Für die Gasanalyse wird ein Gaschromatograph eingesetzt, der, um die versuchstechnisch notwendige quasikontinuierliche Analyse zu ermöglichen, mit einem speziell entwickelten Gasprobennahme-Ventil gekoppelt ist, so daß Probenahmeintervalle bis herunter zu 30 sec möglich sind. Die Analyse der gezogenen Gasproben wird vollautomatisch nach einem Versuch während der folgenden Nacht durchgeführt. Die getrennte Erfassung der Reaktionsprodukte und Gasmengen (H_2 , O_2 , CO , CH_4 und CO_2) als differentialthermovolumetrische Messung erscheint notwendig, da die dazu im Vergleich einfachere thermogravimetrische Untersuchung die Umsetzung nur als Bruttoreaktion erfaßt und nur bedingt eine physikalisch-chemische Interpretation zuläßt. Allerdings werden Vergleichsmessungen bei Normal-

druck und H_2 -Vergasung auf einer Thermowaage (STA 429, Fa. Netzsch) durchgeführt, da mit dieser Apparatur Temperaturen bis zu $1500^{\circ}C$ erreicht werden können wie sie für die Umsetzung von reinem Graphit notwendig sind.

4.3.2 Fließbild der VBR-65-Versuchsanlage

In Abb. 11 ist das Fließbild der VBR-65-Versuchsanlage dargestellt (VBR-65: Vergasungs-Bilanz-Reaktor mit dem Innendurchmesser $d_i = 65$ mm). Auf der linken Seite befindet sich die Gasversorgung mit He als Spülgas zur Verdrängung der Luft aus dem Reaktor bei Versuchsbeginn und H_2 als Reaktionsgas. Daneben ist der Dampferzeuger angeordnet, den der gesättigte Gasstrom verläßt (je nach Versuchsbedingungen), um durch eine isolierte Leitung in den Versuchsreaktor zu gelangen. Der Reaktor selbst ist mit einer zeitprogrammierbaren Aufheizsteuerung versehen und enthält in seinem Innern das Quarzglasprobenrohr, welches von der Heizwicklung umgeben ist. Am Produktgasaustritt schließt sich eine geregelte Kühlgasstrecke an, die, bezogen auf das Entspannungsventil am unteren Gasaustritt des Druckreaktors eine konstante Gastemperatur bewirken soll, damit Durchflußänderungen auf ein Minimum reduziert werden. In dem sich anschließenden wassergekühlten Kondensator wird das Gas auf Umgebungstemperatur abgekühlt und ggf. der Wasserdampf kondensiert und in einem Kondensatabscheider abgeschieden. Nach der Gasmengenmessung durch ein mass-flowmeter (Fa. SETARAM) wird durch die folgenden Ventile je nach Betriebsphase das Gasprobendosierventil im Probenahme-Modus mit der Produktgasleitung bzw. im Analyse-Modus mit dem Gaschromatographen verbunden. Die Dokumentation während des Experiments (Temperatur, Durchfluß, Probenmarkierung) nimmt ein 12-Punktschreiber vor. Die Analyseergebnisse werden durch einen separaten Ausdruck des an den Prozeßrechner des Gaschromatographen angeschlossenen Plotters ausgedruckt. Abb. 12 zeigt eine Gesamtansicht der Versuchsanlage,

- rechts außen den Dampferzeuger,
- im Vordergrund den Druckautoklaven,
- links im Hintergrund das Gasprobennahme-Ventil,

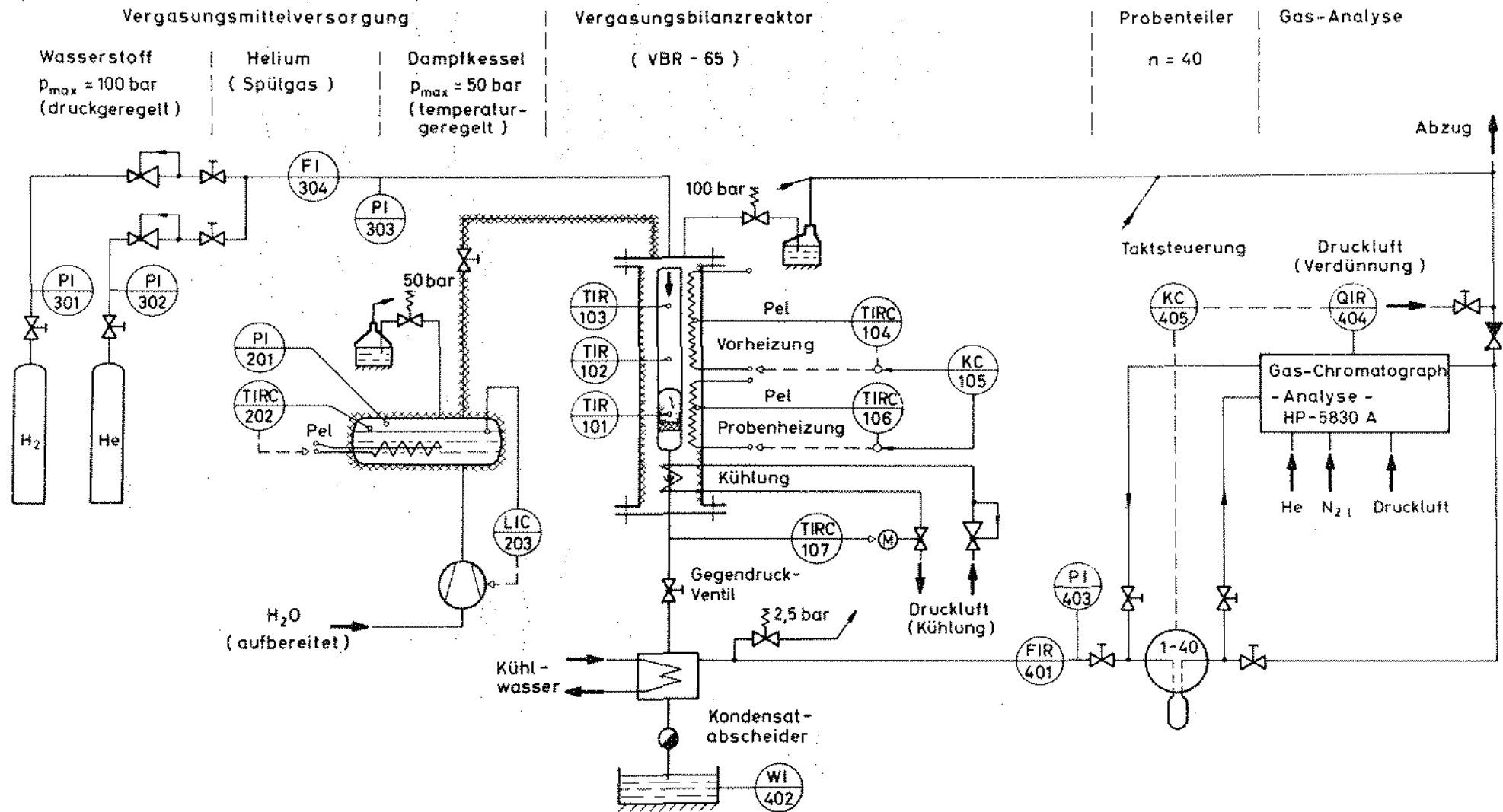


Abb. 11: Fließbild der VBR-65-Versuchsanlage

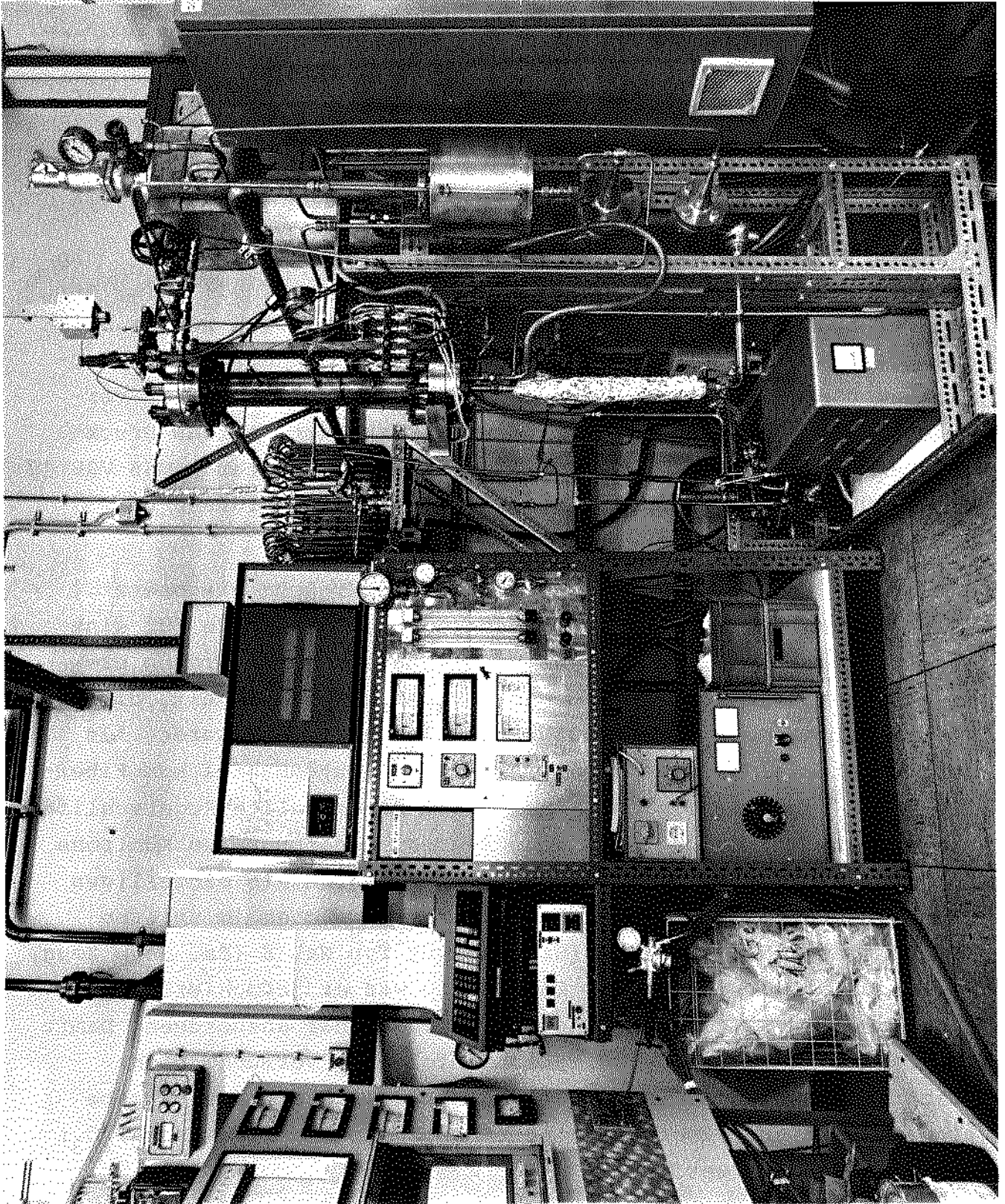


Abb. 12: Gesamtansicht der VBR-65-Versuchsanlage

- im Zentrum den Gaschromatographen mit der Temperaturregelung und
- links Baugruppen zur Überwachung und Dokumentation

4.3.3 Beschreibung der Baugruppen/Vergasungs-Bilanz-Reaktor

Der Auslegung des Druckautoklaven lagen folgende Kenndaten zugrunde: max. Druck: 100 bar,

max. Wandtemperatur: 450°C,

max. Temperatur im Probenbereich: 1100°C.

Bei der beabsichtigten Einsatzdauer von max. 1000 h war es bei der o. a. Wandtemperatur möglich, auf einen Sonderstahl zu verzichten und den Edelstahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4541 zu verwenden. Die Auslegung erfolgt nach AD-Merkblatt. Da das Druck-Volumen-Produkt unter 200 liegt, ist dieser Behälter gemäß VGB 17 nicht TÜV-Abnahmepflichtig. Eine Kaltwasserdruckprüfung bei $p = 225$ bar wurde durchgeführt.

Als Träger der Heizwicklung wurde ein ALSINT-Rohr eingesetzt. Die Wicklung aus KANTHAL-A1[®] Draht ($\varnothing = 1,6$ mm) wurde für eine Leistung von $P = 2,6$ kW bemessen. Die Leistungsversorgung erfolgte über eine kontinuierliche Thyristor-Regeleinheit, die von dem zeitprogrammierbaren Sollwertsteller gesteuert wurde. Als Isoliermaterial zwischen Heizwicklung und Außenmantel kam Fiberfraxwatte[®] zum Einsatz. Der in Abb. 13 dargestellte Kugelschliff als lösbare Verbindung des Probenrohres in der unteren Kühlzone hat sich nicht bewährt. In den Versuchen wurde ein einteiliges Quarzglasprobenrohr mit Fritte verwendet, welches im unteren Flansch gasdicht mit SAUEREISEN[®]-Zement Typ Nr. 8 (Fa. Sepp Zeug, Böblingen) fixiert ist. Zur Entleerung war es jedoch erforderlich, den Druckautoklaven insgesamt schwenkbar anzuordnen. Damit evtl. Rückstände auf der Fritte nachfolgende Versuche nicht beeinflussen können, ist vor dem Einbringen einer neuen Probe eine Schicht aus Fiberfraxwatte[®] (Bestandteile: SiO_2 und Al_2O_3 ; ~ 1:1) eingelegt worden.

Als Dichtung für die Deckelflansche wurde eine mit "MET-X" bezeichnete Metalldichtung (Fa. Techn. Dichtungssysteme GmbH, Frank-

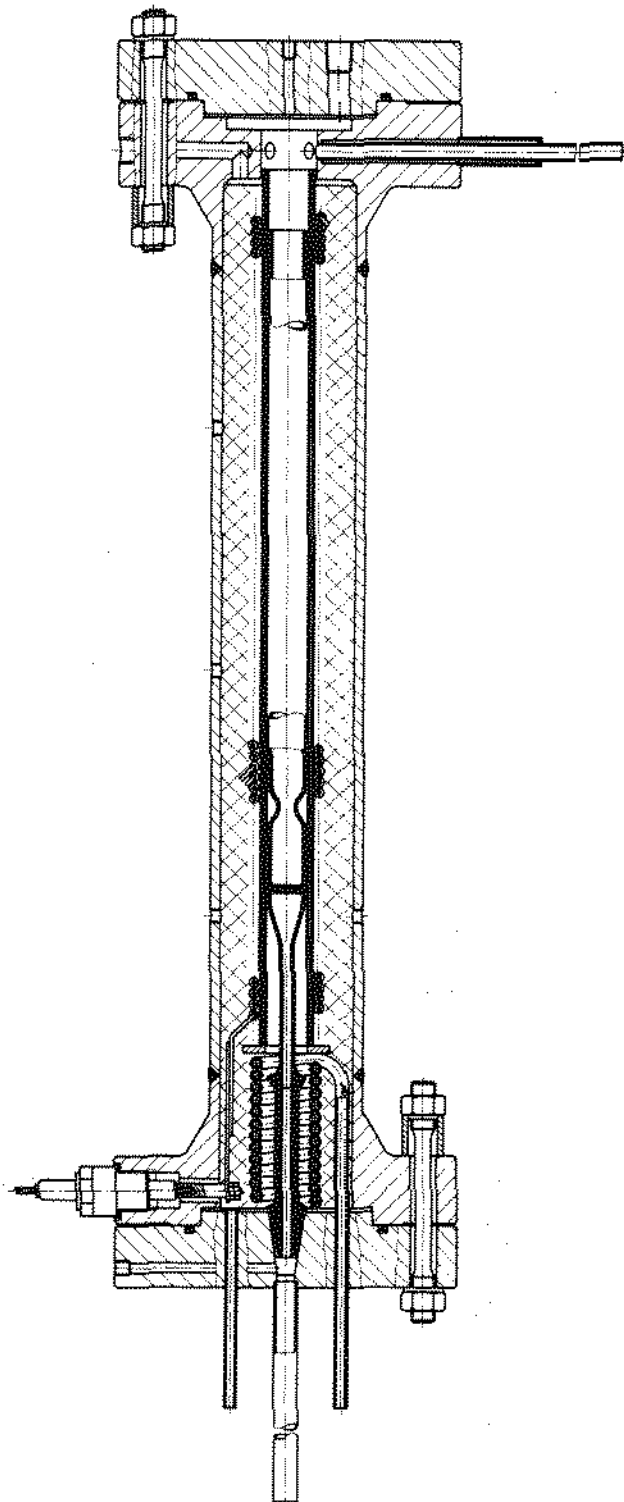


Abb. 13: Schnittdarstellung des Vergasungs-Bilanzreaktors

furt) verwendet, die während der ganzen Versuchsdauer (ca. 100-fache Demontage des oberen Deckelflansches) ihre Funktion zur Zufriedenheit erfüllt hat. Jedoch haben die hohen Vorspannkkräfte bei der Auslegung eine Überdimensionierung der Flanschstärken erforderlich gemacht (Abb. 14).

Außerordentliche Probleme bereitete die Auswahl eines geeigneten Mantelthermoelementes, welches die Temperatur unmittelbar über der Graphitprobenfüllung messen und dem Temperatur-Regler als Ist-Wert-Geber dienen sollte. NiCr-Ni-Mantelthermoelemente (Inconel 600) erfüllten zwar bis zum Ende eines einzigen Versuches ihre Aufgabe, sie waren aber durch die Einsatzbedingungen derart versprödet und angegriffen, daß sie beim Öffnen des Deckelflansches abbrechen. Abb. 15 zeigt das Aussehen derartiger Thermoelemente (Einsatzbedingungen: θ_{\max} : 1100°C , $p = 100$ bar, Medium: H_2 + Graphit, Dauer: $t = 4$ h).

Die Verwendung von Incoloy 801 als Mantelwerkstoff brachte schließlich den gewünschten Erfolg. Nach der Einsatzdauer von ca. 400 Stunden waren optisch keine Werkstoffschäden festzustellen.

Gaschromatograph

Zur Analyse des mit den Vergasungsprodukten angereicherten H_2 -Spülgases wurde ein Gaschromatograph (Typ GC 5830 A; Fa. Hewlett Packard, Böblingen) eingesetzt. Um die quantitative Erfassung des Wasserstoffs mit seinen Anteilen an O_2 , CO , CH_4 und CO_2 im Promillebereich ohne Säulenumschaltung zu ermöglichen, war es erforderlich, für diese Analysenaufgabe eine spezielle Applikation zu entwickeln. Als Trennsäule wurde eine gepackte Edelstahl-trennsäule (1,8 m lang, $\varnothing 1/4''$) mit einer PORAPACK Q-Füllung [41] verwendet. Um eine ausreichende Trennung der Komponenten N_2 , O_2 und CO zu erreichen, erhielt das Gerät einen N_2 -Kryo-Zusatz (die Trennung der kritischen Komponenten N_2 und O_2 erschien notwendig, da andernfalls Restluftanteile oder Verunreinigungen nicht erkannt werden könnten und zu falschen Ergebnissen geführt hätten). Der zeitprogrammierte Analyselauf beginnt bei -40°C und verläuft bis zur Erfassung des CO -Peaks isotherm, während der Aufheizung auf $+40^{\circ}\text{C}$ mit der Heizrate $r = 15^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ wird der CH_4 -Peak erreicht, im anschließenden isothermen Bereich

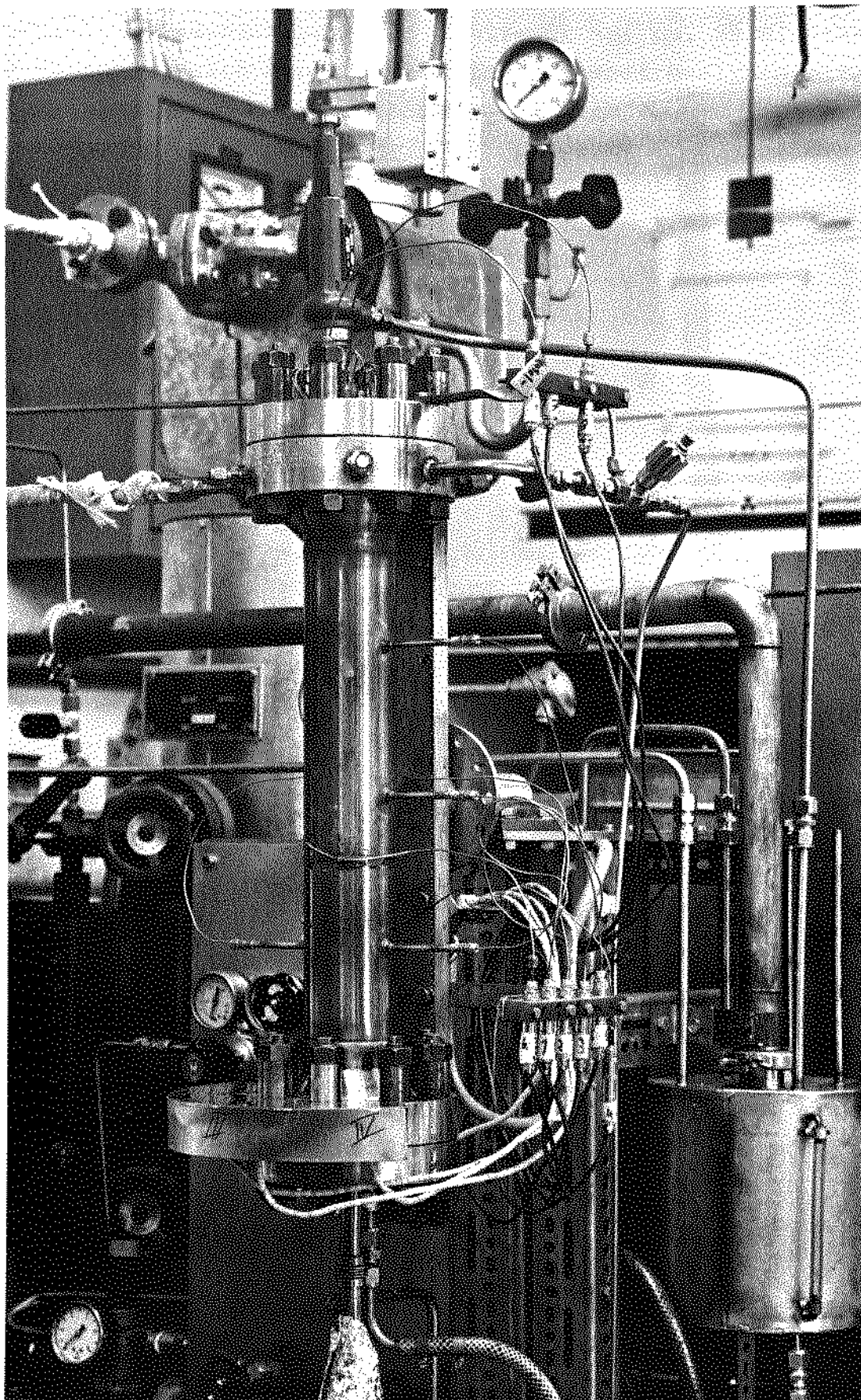


Abb. 14: Außenansicht des Vergasungs-Bilanzreaktor

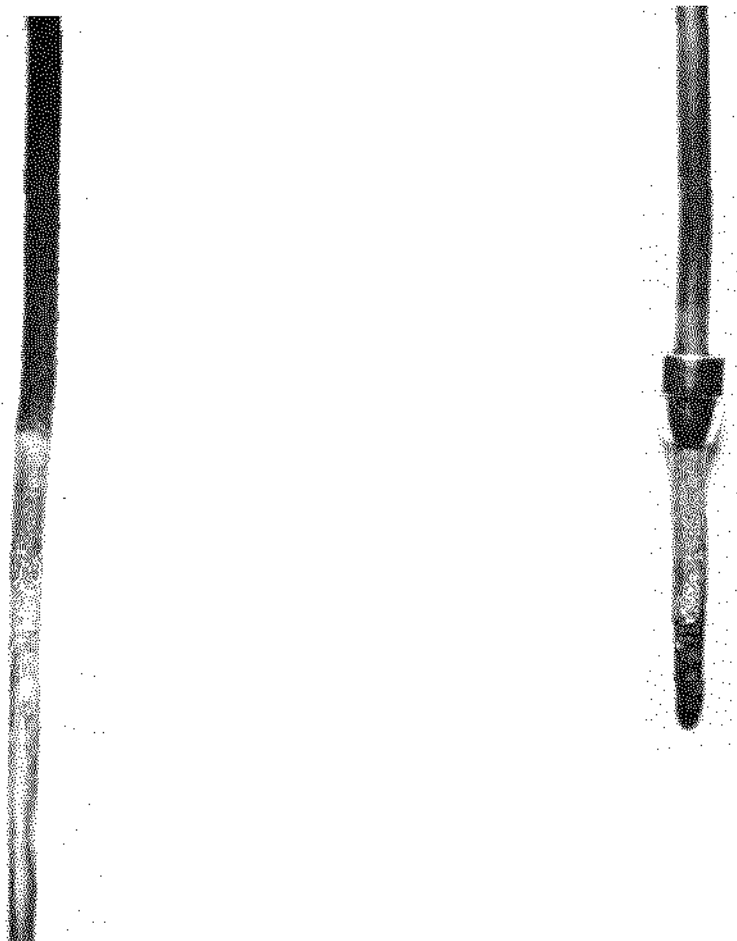


Abb. 15: Mantelthermoelemente (Inconel 600) nach dem Einsatz
in stark reduzierender Atmosphäre
(θ_{\max} : 1100°C, p = 100 bar)

bei + 40°C gelangt schließlich der CO₂-Anteil zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Im Anhang ist das Zeitprogramm und die Kalibrier-tabelle beigelegt. Da alle Komponenten von der Analyse erfaßt wurden, erfolgte die Ausgabe der Konzentration in einer 100 %-Normierung. Als "Output" wurde sowohl das Chromatogramm als auch die kalkulierten Zahlenwerte ausgegeben. Die Nachweisgrenze für eine Gaskomponente lag bei ca. 30 ppm, die sichere Erfassung durch den elektronischen Integrator bei 80 ppm.

Gasprobennahme-Ventil

Bekanntlich stellt die Gaschromatographie ein diskontinuierliches Analysenprinzip dar. Im oben beschriebenen Fall belief sich die

Analysenzeit (einschließlich der Kühlzeit) auf ca. 29 Minuten. Um die Forderung nach einer wesentlich kürzeren Analysenzeit zu erfüllen, wurde ein Gasprobennahmeventil entwickelt, welches das Probennahmeintervall bis auf 1/2 Min verkürzte. Abbildung 16 zeigt diese Baugruppe.

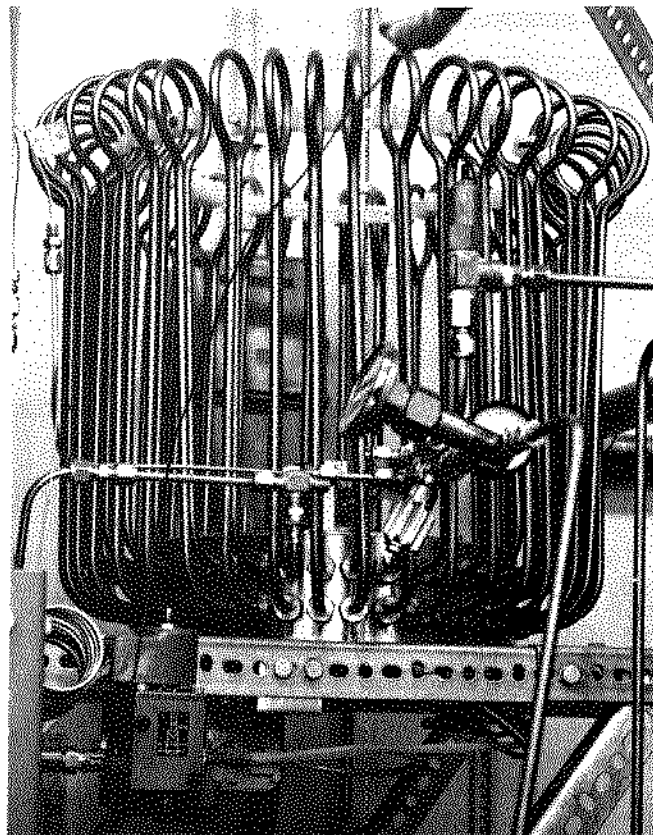


Abb. 16: Gasprobennahme-Ventil

Die Anzahl der nach oben reichenden Gasprobenschleifen (6) beträgt 40. Im Innern befindet sich ein flacher zylindrischer Rotor (2), der als Drehschieber in seinen 40 möglichen Positionen jeweils die 2 Anschlüsse einer Gasproben-Schleife mittels einer Drehdurchführung (4) in seiner Achse mit zwei externen Rohranschlüssen (5) verbindet. Der Außenmantel des Drehschiebers ist poliert und dichtet auf seinem Umfang mit Hilfe der Dichtelemente (3) die übrigen 39 Rohrschlangen gegeneinander ab. In einer Schnittzeichnung ist dieses Dichtungssystem im Detail dargestellt (Abb. 17).

Die Dichtelemente aus Teflon (schraffiert) werden durch die straffe Einpassung der leicht konischen Ausgestaltung des vor-

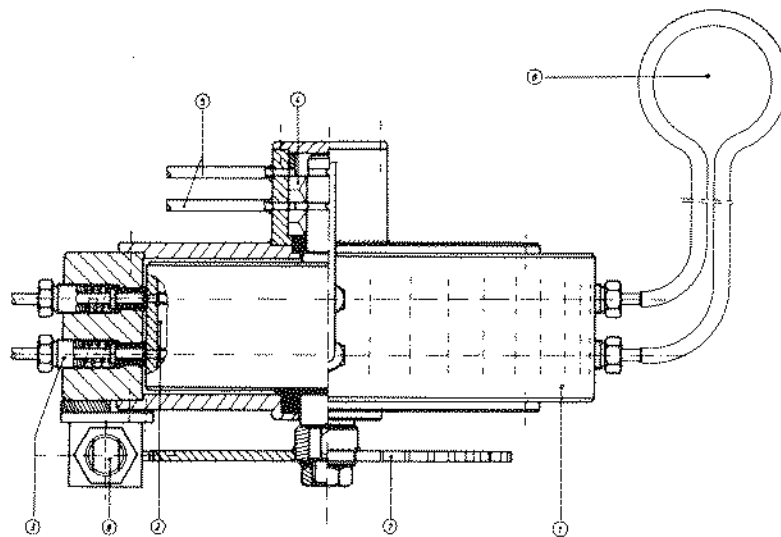


Abb. 17: Schnittdarstellung des Gasprobennahme-Ventils

deren Rohrendes und den Bund zur Rohrschlange hin abgedichtet. Die Gleitabdichtung ist entsprechend dem Radius des Drehschiebers vorgearbeitet. Die endgültige, zur Abdichtung notwendige Geometrie wurde erreicht, in dem der Teflon durch erhöhte Vorspannung der Schraubhülsen (3) und erhöhte Temperatur an seiner Fließgrenze zur idealen Anpassung gebracht wurde. Die an den Dichtelementen verwendeten Spiralfedern dienten einmal zur leichteren Einstellung der Anspreßkraft von ca. 20 kp und kompensierten andererseits geringe nachträgliche Setz- und Fließvorgänge der Teflonhülsen. Unterhalb des Gehäuses (1) ist ein Klinkenrad (7) und ein pneumatisches Schrittschaltwerk (8) angeordnet. Die Ansteuerung erfolgte während des Experimentes durch eine zeitabhängige Intervallschaltung und im Analysemodus durch das Zeitprogramm des Gaschromatographen.

Betriebsweise: Während des Experiments durchströmt das den Versuchsreaktor verlassende Gas permanent eine Rohrschlange des Gasprobennahmeventils. Das Gas steht dabei unter leichtem Überdruck. Beim Weiterschalten des Drehschiebers wird nun die zuletzt in der Gasschleife befindliche Gasmenge abgeschlossen.

Im Analyse-Modus wird durch eine abgestimmte Taktschaltung die Gasprobe durch He aus der Gasschleife verdrängt und durch den kalibrierten "gas-sample-loop" des Gaschromatographen gedrückt. Dessen Inhalt wird wiederum zur Analyse in die Trennsäule injiziert.

Die Dichtigkeit im Hinblick auf eindringende Luft konnte am gemessenen Stickstoffanteil der GC-Analyse kontrolliert werden. Im ungünstigsten Falle blieb der Anteil der Luftverunreinigung nach 18 h weit unter 1 %.

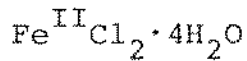
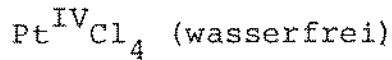
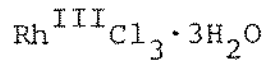
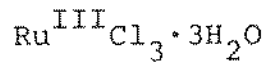
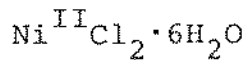
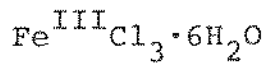
4.4 Vorbereitung der Probe

Als Probenmaterial wird die (Referenz-)Graphitsorte A3 (Fa. HOBEG, Hanau) verwendet, deren Werksbescheinigung nach DIN 50049-2.1 über die chemische Zusammensetzung bzw. Verunreinigungen im Anhang beigefügt ist. Mit Kr und N₂ durchgeführte Oberflächenbestimmungen nach der BET-Adsorptionsmethode haben eine Porenoberfläche von 1 bis 1,5 m²/g ergeben [42]. Nach Vorversuchen mit Siebfraktionen von 0 - 30 µm, 30 - 100 µm und 100 - 200 µm wurde letztere für alle Versuche einheitlich gewählt. Bei diesen Vorversuchen zur H₂-Vergasung auf der Thermo- waage waren keine Unterschiede im Reaktionsverlauf festzustellen. Um im Bezug auf den später vorgesehenen technischen Vergasungsprozeß authentisches Versuchsmaterial zu verwenden, wurde keine Vorbehandlung (Entgasung, Vorreduktion) durchgeführt.

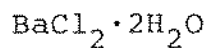
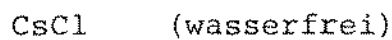
Nach dem Einfüllen der Probe (1 g bzw. 4 g) in den Probenhalter auf die zuvor unterlegte Fiberfrax[®]-Trennschicht wird der Druckreaktor verschlossen und ca. 1/2 h mit He gespült, um vor der Aufgabe des Vergasungsmittels die Gefahr der Knallgasbildung zu vermeiden.

Die Katalysatorimprägnierung der Graphitproben wurde nach folgendem Verfahren vorgenommen:

Als Ausgangsdarstellungsform für die Katalysatormetalle wurden aus versuchstechnischen Gründen Chloridsalze gewählt:



als Vertreter der Übergangsmetalle und



als Spaltprodukte.

Um vergleichbare Imprägnierungsraten zu erhalten, d. h. äquivalente Belegung der Porenoberfläche des Graphitgekörns mit Metallatomen, wurde beim Ansatz der Salzlösung jeweils angestrebt, das gleiche Verhältnis zwischen Graphit und Metallanteil zu erzielen. Soweit es möglich war, wurden bei der thermogravimetrischen H_2 -Vergasung als unvergasbarer Rückstand folgende Werte gemessen:

Katalysator-Metall	Rückstand [Gew-%]
Fe	0,8
Ni	0,9
Ru	0,5
Rh	0,5
Pt	0,5
Cs	0,5
Ba	0,5

Zusätzlich sind eine Fe- und zwei Ni-Proben mit anderen Konzentrationen der Salzlösung imprägniert worden:

Katalysator-Metall	Rückstand [Gew-%]
Fe	1,5
Ni	0,5/1,5

Die Katalysatorbelegung wurde nach dem Prinzip der Vakuumimprägnierung vorgenommen. Dazu wird ein Tiegel mit der Salzlösung

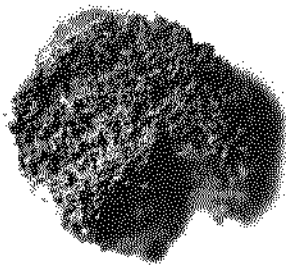
und dem sedimentierten Graphit in einem Exsikkator mehrmals evakuiert und wieder komprimiert (Normaldruck). Die Wirkung beruht darauf, daß durch das Evakuieren die in den Poren des Graphits befindliche Gasmenge verdünnt wird und als Blasen die Lösung verläßt und daß dann durch das Entspannen auf Umgebungsdruck die Salzlösung in die Poren gepreßt wird.

Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, bis keine Gasabscheidung (Kochen) unter Vakuum mehr stattfindet. Nach dem Abfiltrieren der Restlösung wird schließlich die Probe bei $70 - 80^{\circ}\text{C}$ (über einem Wasserbad), wiederum unter Vakuum, getrocknet.

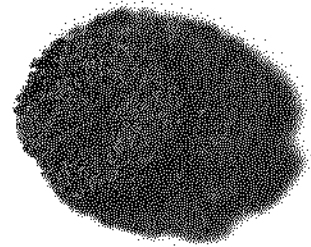
Nach dieser Prozedur enthält der Graphit als Niederschlag auf seiner Porenoberfläche das Metallchlorid mit geringen Anteilen Kristallwasser.

Für dieses Verfahren wurden Chloridsalze gewählt, da die imprägnierten Proben auf einfache Weise in einer Vorstufe des eigentlichen Experiments durch isotherme Reduzierung bei 350°C durch Wasserstoff über die HCl-Bildung vom Chlor befreit werden können [27].

In Abb. 18a ist der Vergasungsrückstand einer Fe-imprägnierten Graphitprobe (1,5 Fe-Gew-%) aus einem Vorversuch (Einwaage: 4 gr) dargestellt. Das Material bildet ein in sich festes poriges Gerüst und hat ein Gewicht von 60 mg. Um nachzuweisen, daß das graue Strukturmaterial keine vergasbaren Kohlenstoffanteile mehr enthält, ist der Rückstand über mehrere Stunden bei ca. 800°C und Luftzufuhr geglüht worden. Dabei war eine Gewichtszunahme (13 mg) und Schwarzfärbung zu beobachten. Abb. 18b zeigt das Material nach dem Glühen. Das Rückstandsmaterial hat eine geringe Stabilität und kann leicht zerbröseln werden, so daß durch diesen Rückstand in einem Vergasungs-HEAD-END keine Probleme zu erwarten sind.



a)



b)

Abb. 18: Unvergasbarer Rückstand der katalytischen H₂-Vergasung

4.5 Diskussion der Versuchsergebnisse

4.5.1 Wasserstoffvergasung bei Normaldruck

Wegen des größeren Temperaturbereiches sind alle Proben bei Normaldruck und Wasserstoffatmosphäre auf einer Thermowaage (Modell STA 429, Fa. Netzsch) untersucht worden. Jedoch wurde auch hier nicht die maximale Ofentemperatur von 1500°C eingestellt, da das verwendete PtRh 10 Pt(10)-Thermoelement aufgrund seiner offenen Ausführung der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffs in Verbindung mit Kohlenstoff ausgesetzt ist. Da diese

Einsatzbedingungen die Thermoelementdrähte stark vergiften und ihre Haltbarkeit beeinträchtigen, wurden die Versuche bis zu einer max. Probertemperatur von 1250°C durchgeführt.

In Abbildung 19 sind die bei der thermogravimetrischen Untersuchung gemessenen Umsatzraten dargestellt. Um eine möglichst anschauliche Darstellung zu erreichen, sind die momentanen Umsatzraten jeweils auf 1 g Probenmaterial bezogen. Dabei lassen sich 3 Gruppen unterscheiden:

1. Die Vergasung von reinem Graphit und von mit Ba- und Cs-imprägnierten Proben waren bei Erreichen der nichtisothermen Endtemperatur von 1250°C noch nicht abgeschlossen. Ihre Umsatzgeschwindigkeit ist sehr träge und deutet nicht auf eine katalysierende Wirkung von Ba und Cs hin.
2. Bei den Proben mit Ru, Rh und Pt als Katalysator war die Vergasung vollständig (bis auf einen unvergasbaren Anteil < 1 Gew-%). Die Erhöhung der Umsatzrate ist markant.
3. Eine außerordentliche Steigerung der Umsatzrate bzw. eine erhebliche Senkung der Reaktionstemperatur (im untersuchten Bereich) kann mit Ni und Fe als Katalysator erreicht werden.
4. Zum Vergleich ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer mit Sauerstoff umgesetzten Graphitprobe (Kurve: äußerst links) abgebildet. Die Gegenüberstellung verdeutlicht, daß schon bei Normaldruck und einer Temperaturerhöhung von 80 grad eine der Verbrennung vergleichbare Umsatzrate mit Hilfe der eisenkatalysierten Wasserstoffvergasung erreicht werden kann.

Wegen der guten Ergebnisse an Eisen- und Nickelkontakten sind jeweils Messungen an Proben mit erhöhtem Katalysatoranteil vorgenommen worden.

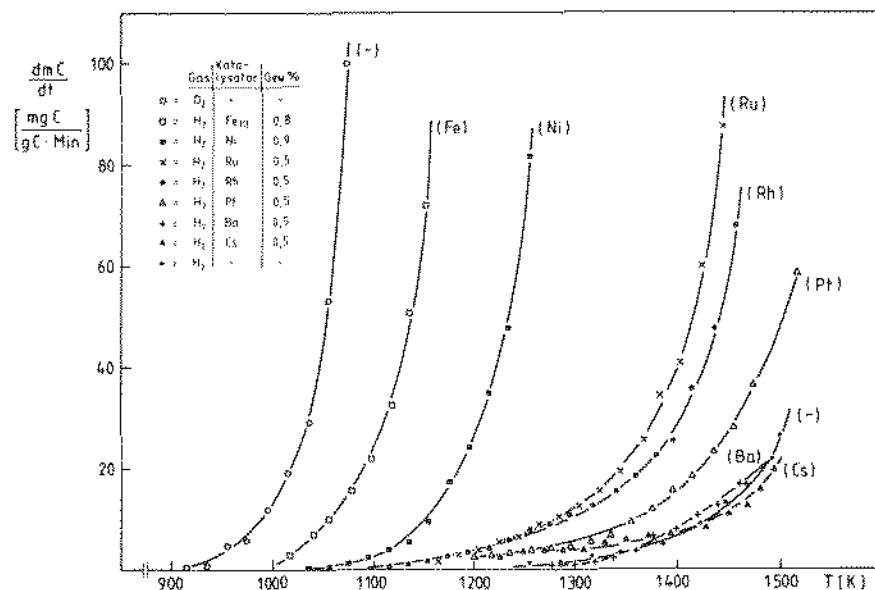


Abb. 19: Umsatzraten der Wasserstoffvergasung von Graphit bei Normaldruck (katalytisch, nichtkatalytisch)
(TG-Messung; 2 grd/Min; P = Pu; Einwaage: ca. 45 mg)

In Abb. 20 sind die momentanen Umsatzraten wiederum auf 1 g Probenmaterial bezogen. Der Vergleich der mit unterschiedlichen Imprägnierungsgraden erhaltenen Umsatzkurven zeigt, daß der Katalysatoranteil einem Sättigungswert zustrebt. Die Umsatzsteigerung hängt im betrachteten Bereich folglich nicht linear vom Imprägnierungsgrad ab.

Der Vergleich der Verbrennungsumsatzkurve mit der "Fe^{III}-1,5 Gew.-%-Graphit"-H₂-Vergasung zeigt nur noch geringfügige Unterschiede. Es ist zu erwarten, daß durch eine weitere Erhöhung des Imprägnierungsgrades identische Umsatzraten erzielt werden können.

Da es für ein HEAD-END-Konzept von Bedeutung ist, daß auch die Pyrokohlenstoffschichten nach dem gleichen Verfahren abgetrennt werden können, da sonst ggf. eine zusätzliche geänderte Abgasbehandlung notwendig wird, ist eine Probe, bestehend aus SiC- und PyC-Hüllbruch mit Uranpartikeln, mit Wasserstoff behandelt worden.

Es fand eine 2-stufige Umsetzung statt (Abb. 21), deren Reaktionsmechanismus nicht weiter untersucht wurde. Der nach einer längeren

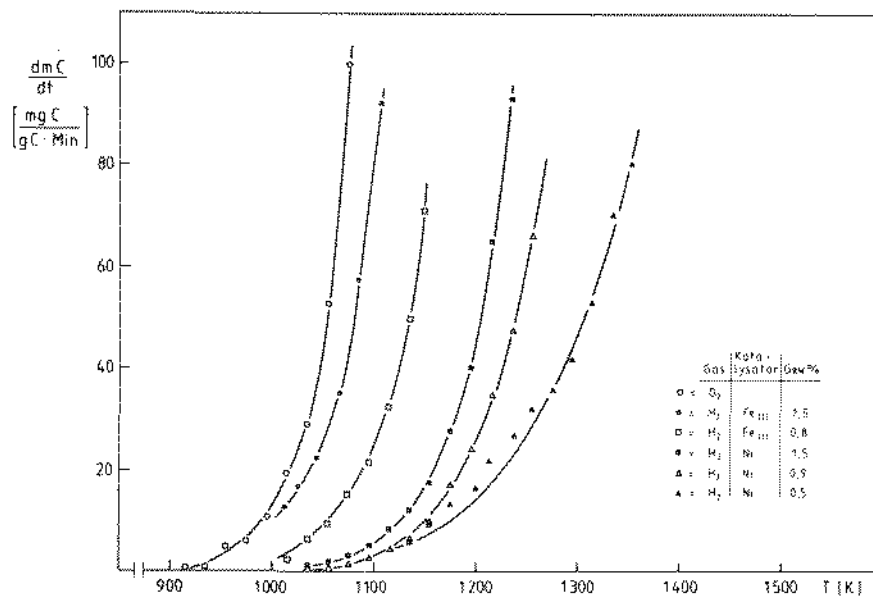


Abb. 20: Umsatzraten der Wasserstoffvergasung von Graphit bei Normaldruck (Fe-Ni-Katalysator)
(TG-Messung; 2 grd/Min; P = Pu; Einwaage: ca. 45 mg)

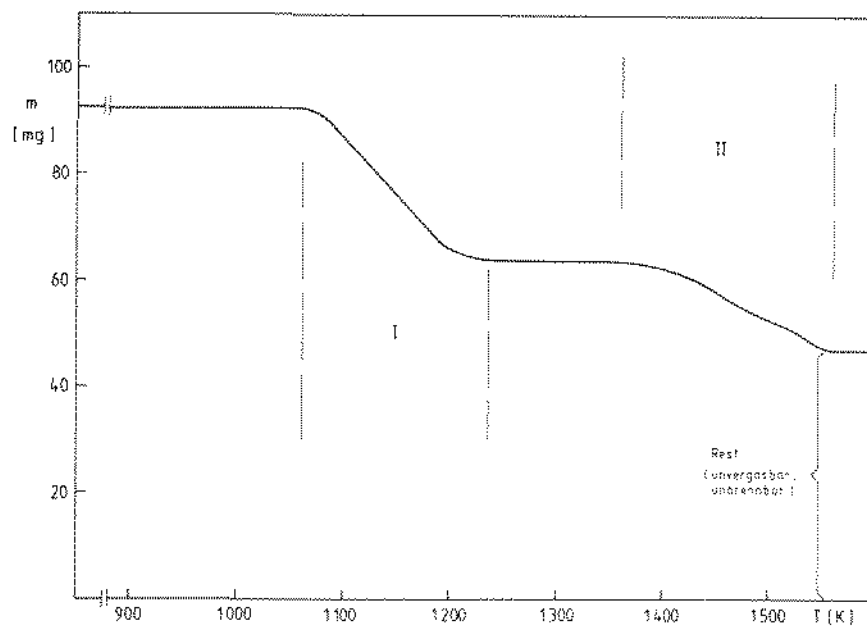


Abb. 21: H₂-Vergasung von SiC- und PyC-Hüllbruch mit Schwermetallanteilen
(TG-Messung; 0,5 grd/Min; P = Pu; Einwaage: 92 mg)

isothermen Phase verbleibende Rest wurde mehrere Stunden mit Sauerstoff behandelt, wobei keine weitere Gewichtsabnahme der Probe festzustellen war, so daß man davon ausgehen kann, daß der Pyrokohlenstoff vollständig vergast worden ist.

Eine wichtige Voraussetzung zur Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter mit Hilfe der mathematischen Beziehung (10) anhand von bei nichtisothermen Messungen gewonnenen Wertepaaren ist die Abschätzung der Reaktionsordnung. Obwohl es sich bei der H_2 -Vergasung formal kinetisch um eine einfache Umsetzung handelt, deren Reaktionsordnung in der Literatur allgemein mit 1 (bezogen auf den Partialdruck des Wasserstoffs P_{H_2}) angegeben wird, wiesen die gemessenen Gewichtsabnahme-Kurven unterschiedlich starke Abweichungen von der idealen Kurvenform auf. Mit zunehmender Reaktionsfreudigkeit der eingesetzten Proben zeigten die Kurven in ihrem Maximum entgegen einem erwarteten Peak einen abgeflachten Verlauf mit einer sehr steilen fallenden Planke. Dieses Erscheinungsbild deutet darauf hin, daß während des Reaktionsablaufs eine Änderung der Reaktionsordnung stattfindet. Der ungewöhnliche Verlauf machte eine zusätzliche Interpolation erforderlich, so daß die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie E und den Häufigkeitsfaktor k_0 nur als Anhaltswerte einzustufen sind. In Abb. 22 sind die Ergebnisse der dreidimensionalen Regressionsanalyse zusammengestellt.

Die Aussagekraft der Zahlenwerte ist beschränkt, da erst nach einer Verknüpfung entsprechend der komplexen Gleichung 10 eine Beurteilung der Reaktionsfreudigkeit möglich ist.

In den Abbildungen 19 und 20 ist bei den für die Kurvenzüge gewählten Interpolationen ebenfalls die Änderung des Reaktionsmechanismus unberücksichtigt geblieben.

Katalysator Metall	Gew-%	E [kJ/mol]	k_O [1/Min]
reiner Graphit	-	-	- 1)
Ni	0,9	$2,6 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{10}$
Ni	1,5	$2,7 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^{10}$
Fe	0,8	$2,25 \cdot 10^5$	$1,63 \cdot 10^9$
Fe	1,5	-	- 2)
Rh	0,5	$1,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4$
Ru	0,5	$1,8 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^5$
Pt	0,5	$2,0 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^5$
Ba	0,5	-	- 1)
Cs	0,5	-	- 1)

Zu 1) keine Berechnung möglich, da Kurvenzug unvollständig

2) wegen zu starker Abweichung der Kurvenform keine Berechnung durchgeführt

Abb. 22: Tabelle der ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie E und den Häufigkeitsfaktor k_O
(H_2 -Vergasung; Heizrate: 2 grd/Min; P = Pu)

4.5.2 Verbrennung von mit Ba- und Cs-imprägnierten Graphitproben

Bei den Untersuchungen verschiedener Autoren zur Graphitkorrosion im HTR ist auf die möglicherweise katalytische Wirkung einzelner Spaltprodukte hingewiesen worden. Aus diesem Grunde sind die vorhandenen Ba- und Cs-imprägnierten Graphitproben auch hinsichtlich ihrer O_2 -Umsetzung thermogravimetrisch untersucht worden.

In Abb. 23 sind die Ergebnisse dargestellt. Es zeigt sich, daß Ba und Cs nahezu die gleiche beschleunigende Wirkung haben und bei um 50 grd geringerer Temperatur die gleichen Umsatzraten aufweisen, die bei der O_2 -Verbrennung von reinem Graphit gemessen wurden. Bei der Bewertung dieser Einflüsse - das gilt ebenfalls

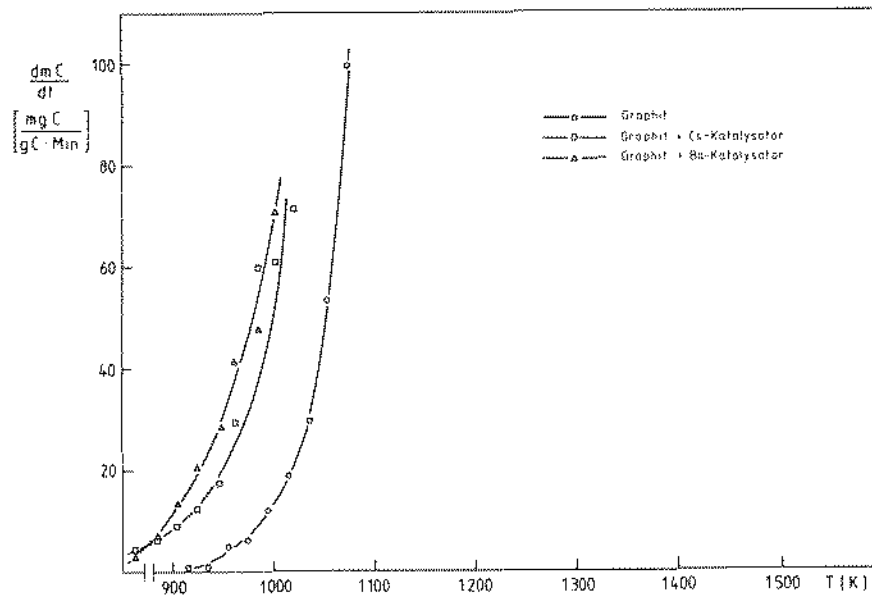


Abb. 23: Einfluß von Ba und Cs als katalytisch wirkende Spaltprodukte auf die Verbrennung
(TG-Messung; Heizrate: 2 grd/Min; P = Pu)

für die Vergasung - ist zu berücksichtigen, daß diese Elemente in geringer Konzentration und inhomogen verteilt (vorwiegend an den Partikelgrenzen) vorliegen. Da ferner noch erwartet wird, daß z. B. das Cs als flüchtige Phase den HEAD-END-Reaktor verläßt, können die katalytischen Einflüsse auf den HEAD-END-Prozeß vernachlässigt werden.

4.5.3 _____ Wasserstoffvergasung bei Überdruck

Wegen des begrenzten Temperaturbereiches der VBR-65 Versuchsanlage ($\theta_{\max} \approx 1270$ K) konnte der Vergasungsverlauf an reinem Brennelementgraphit nur in seiner Anfangsphase beobachtet werden.

Bei Erreichen der maximalen Temperatur wurde das Experiment isotherm fortgeführt (Dauer: 2 h). Um nachzuweisen, daß auch der träge Reaktorgraphit in seiner Anfangsphase aufgrund von vorhandenen aktiven Reaktionszentren eine beschleunigte Umsatzphase aufweist, wurde mit der identischen Probe, unter gleichen Bedingungen, das Experiment wiederholt. Der im 2. Versuchslauf zu berücksichtigende Vorvergasungsgrad betrug 6 %. In Abb. 24 ist

der gemessene Verlauf der Umsatzkurven wiedergegeben.

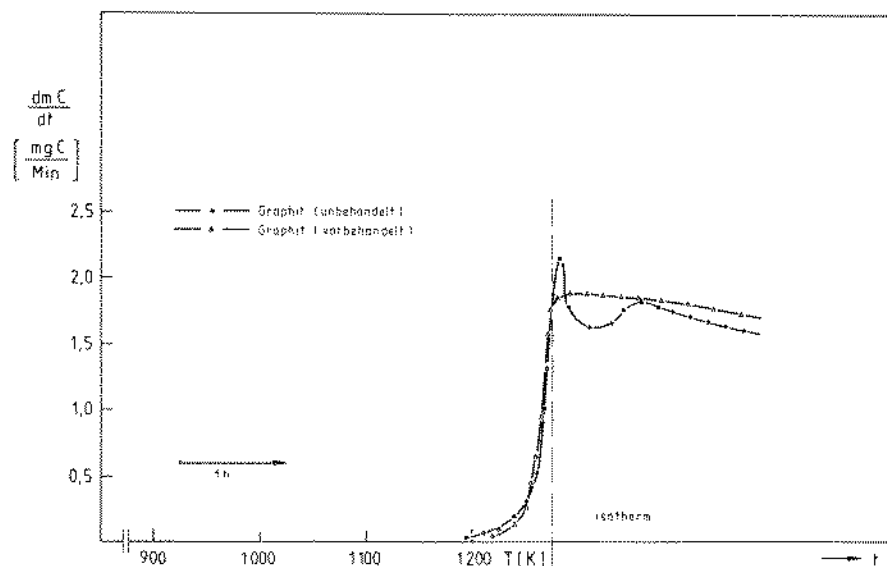


Abb. 24: Vergasung von Brennelementgraphit (rein)
(H_2 -Vergasung; Heizrate: 1,6 grd/Min;
 $p = 100$ bar; Einwaage: 4 g)

Da der in der Ordinate angegebene Kohlenstoffumsatz anhand von Methankonzentrationsmessungen kalkuliert ist, entsprechen die Meßwerte tatsächlich der Vergasungsgeschwindigkeit und enthalten keine Anteile von CO_2 oder CO als Verbrennungsprodukte von Umsetzungen mit adsorbiertem Restsauerstoff. (Das gilt für alle im folgenden vorgestellten Untersuchungen mit Hilfe der VBR-65-Versuchsanlage.) Jedoch kann keine Aussage darüber getroffen werden, worauf die beschleunigte Umsetzung begründet ist. Dafür kommen mehrere Mechanismen in Frage:

- möglicherweise vorhandener adsorbierter Restsauerstoff wirkt positiv katalysierend auf die Methanbildung,
- die exotherme Umsetzung des Rest- O_2 beschleunigt thermisch die Methanbildung,
- ein Reaktionsmechanismus nach Abb. 7 ist aufgrund von randständigen C^+ -Atomen für die "schnelle Hydrierung" verantwortlich.

Obwohl bei den eigenen Untersuchungen eine Kohlenstoffoxidbildung nicht nachgewiesen werden konnte, gibt IMAI [43] an, daß er bei Untersuchungen zur Graphitkorrosion, sogar nach einer Vorbehandlung bei 1025°C unter Vakuum, eine ähnliche Methanbildungskurve gemessen hat, wobei in der Anfangsphase CO nachgewiesen worden ist.

Da die bei der Vergasung von reinem Graphit gemessenen Methankonzentrationen im unteren Meßbereich der Analyseneinrichtung liegen und wegen der Temperaturbegrenzung nur der träge Anfangsverlauf der Umsetzung studiert werden kann, stellen die in Abb. 25 dargestellten Kurven eine Interpolation von wenigen Meßpunkten dar. Die lineare Druckabhängigkeit der Methanbildung wird jedoch qualitativ nachgewiesen. Die Streuung der Meßwerte bei geringerem Druck ließ keine Auswertung zu, so daß auf ihre Darstellung verzichtet wurde.

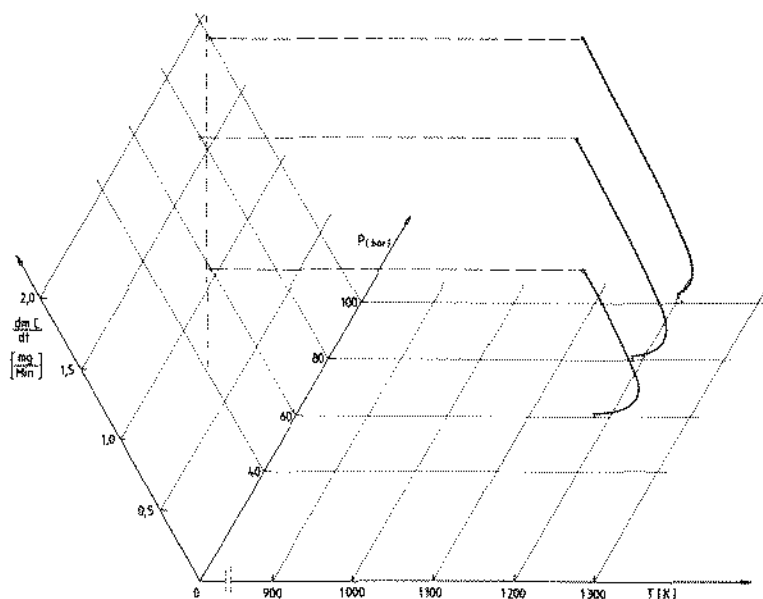


Abb. 25: H_2 -Vergasung von Brennelementgraphit (rein) bei verschiedenen Drücken (H_2 -Vergasung; Heizrate $1,6 \text{ grad/Min}$; Einwaage: 4 g)

Die Umsetzung der Graphitproben, die mit Platin (Abb. 26) und mit Ruthenium (Abb. 27) imprägniert worden sind, war bei der maximalen Temperatur von 1270 K noch nicht abgeschlossen.

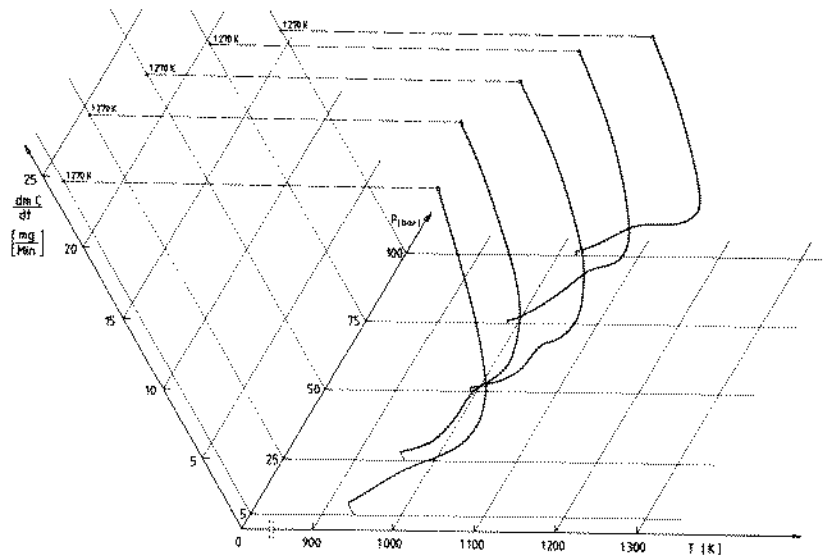


Abb. 26: H_2 -Vergasung von Brennelementgraphit (Pt-Katalysator)
(H_2 -Vergasung; Heizrate: 3 grd/Min; Einwaage: 1,0 g)

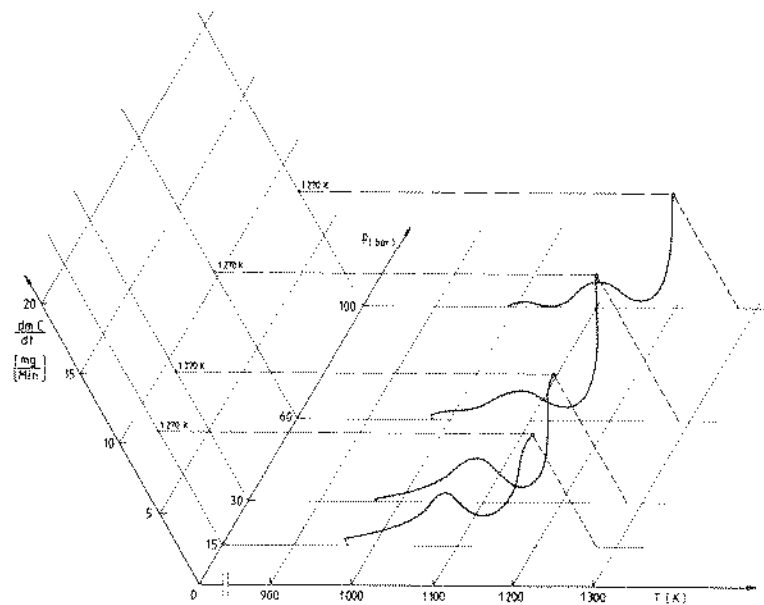


Abb. 27: H_2 -Vergasung von Brennelementgraphit (Ru-Katalysator)
(H_2 -Vergasung; Heizrate: 3 grd/Min; Einwaage: 1,0 g)

Charakteristisch für diese Meßreihen (wie auch für die folgenden) ist ein kleines Maximum im Verlauf der Umsatzkurven, welches auf eine "schnelle hydrierende" Vergasung hindeutet. Während der Kurvenverlauf in Abb. 27 (Ru) auf eine geringfügige Steigerung der Umsatzrate in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck hindeutet, weist die platinkatalysierte Vergasung (im untersuchten Temperaturbereich) bei 25 bar eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit auf. Sie ist im Vergleich zu Abb. 26 um mehr als den Faktor 2 höher. Ihr steiler Verlauf läßt zudem auf eine steigende Reaktionsfreudigkeit schließen.

Das typische Erscheinungsbild der Umsatzkurven der Rh- und Ni-katalysierten Wasserstoffdruckvergasung sind jeweils zwei ausgeprägte Maxima mit einer scharfen Einsattelung (Abb. 28, Abb. 29).

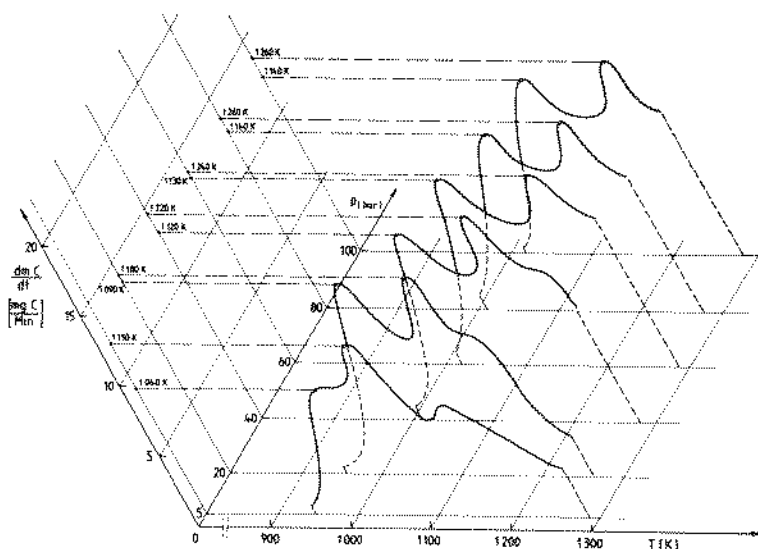


Abb. 28: H_2 -Vergasung von Brennelement-Graphit (Rh-Katalysator)
(H_2 -Vergasung; Heizrate: 3 grd/Min; Einwaage: 1,0 g)

In Abb. 29 ist zusätzlich die "schnelle Hydrierung" als Vorreaktion auf der ansteigenden Flanke deutlich zu identifizieren, so daß dieses Phänomen zur Erklärung der zwei Maxima nicht in Frage kommt. Formal betrachtet, findet während des Ablaufes der Umsetzung eine Änderung der Reaktionsordnung hinsichtlich der festen (Kohlenstoff-)Phase statt.

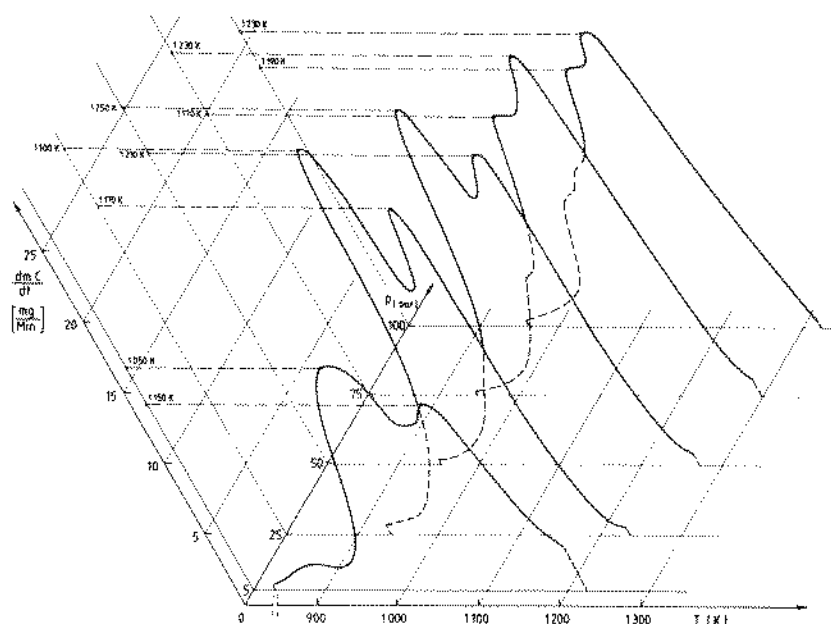


Abb. 29: H_2 -Vergasung von Brennelementgraphit (Ni-Katalysator)
(H_2 -Vergasung; Heizrate: 3 grd/Min; Einwaage: 1,0 g)

HAHN & HUTTINGER [34] haben bei der eisenkatalysierten H_2 -Vergasung beobachtet, daß der Umsatz des bei ihren Versuchen eingesetzten reaktionsträgen Petrolkokes bis zu einem Abbrand von ca. 50 % nahezu konstant war und daß sich dabei die Porenoberfläche um nahezu den Faktor 4 vergrößerte. Sie schließen daraus, daß bis zu diesem Umsatzgrad der poröse Kokskörper (aufgrund der Vakuumimprägnierung) als fester Katalysator anzusehen ist und die Reaktion ausschließlich an der katalysatorbelegten Oberfläche abläuft. Bei Temperaturen oberhalb $900^\circ C$ kann sowohl Eisen in Kohlenstoff als auch Kohlenstoff in Eisen diffundieren. Die oben genannten Autoren vermuten, daß - vergleichbar der katalytischen Graphitierung - der Kohlenstoff entsprechend einem Lösungsausscheidungsmechanismus im Stadium der Ausscheidung mit dem auf der Eisenoberfläche absorbierten Wasserstoff reagiert.

Bei den Rh-imprägnierten Proben war bei einem Druck höher als 20 bar keine Druckabhängigkeit bzw. Steigerung der Methanbildung festzustellen. Auch die Formen der Umsatzkurven weisen nur geringe Abweichungen voneinander auf.

Bei der Ni-katalysierten Umsetzung ist jedoch ein deutliches Maximum im Bereich von 25 bar zu beobachten. Bezeichnend ist

ferner, daß mit steigendem Druck das zweite Umsatzmaximum das erste Maximum übersteigt.

In Abb. 30 ist die Druckabhängigkeit der Fe-katalysierten Vergasung dargestellt. Dabei wurde auf der Ordinate ein kleinerer Maßstab gewählt. Es ist eine außerordentliche Druckabhängigkeit bei dieser Reaktion zu beobachten. Die gemessenen Kurvenverläufe bei 80 bar und 100 bar können nur bedingt quantitativ bewertet werden, da bei der Abgasanalyse Methankonzentrationen von nahezu 30 Vol-% im H_2 -Spülgas gemessen worden sind, die einerseits aufgrund ihrer Annäherung an das Methan- H_2 -Gleichgewicht einen inhibierenden Effekt hervorgerufen haben könnten. Außerdem reichte die Analysenfolge von 30 sec nicht aus, um exakt das Maximum der Umsatzkurve und eventuell vorhandene Unstetigkeiten im Kurvenverlauf (vgl. Abb. 28, 29) festzustellen. Jedoch kann diese Reaktion im Vergleich zu den vorangegangenen als stark druckabhängig und als äußerst heftig bezeichnet werden.

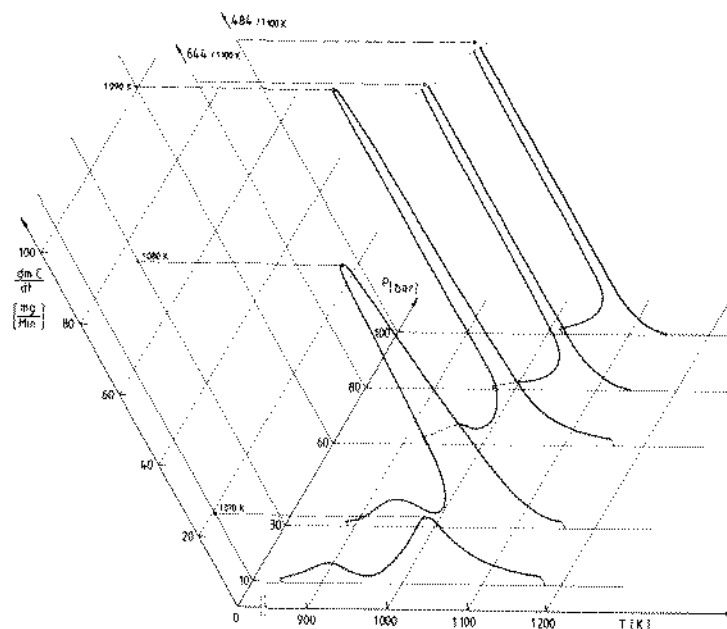


Abb. 30: H_2 -Vergasung von Brennelementgraphit (Fe-Katalysator)
(H_2 -Vergasung; Heizrate: 3 grd/Min; Einwaage: 1,0 g)

Da bei dem Einsatz von Ni und Fe als Katalysator die besten Ergebnisse erzielt worden sind und sie zudem als unedle Metalle einen erheblichen Preisvorteil aufweisen, sind Messungen mit un-

terschiedlichen Imprägnierungsgraden durchgeführt worden.

Die in Abb. 31 dargestellten Meßergebnisse zeigen einmal, daß durch einen steigenden Anteil an Katalysatormetall sowohl die absolute Umsatzgeschwindigkeit erhöht wird als auch der Reaktionsbeginn zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Messungen anderer Autoren, die Imprägnierungsgrade bis 5 Gew-% untersucht haben, bestätigen die hier gemachte Beobachtung, daß die Umsatzsteigerungen nicht linear vom Imprägnierungsgrad abhängen, sondern asymptotisch in eine Sättigung übergehen. Bezeichnend ist wiederum die Einsattelung der experimentell ermittelten Umsatzkurve (vgl. Abb. 28).

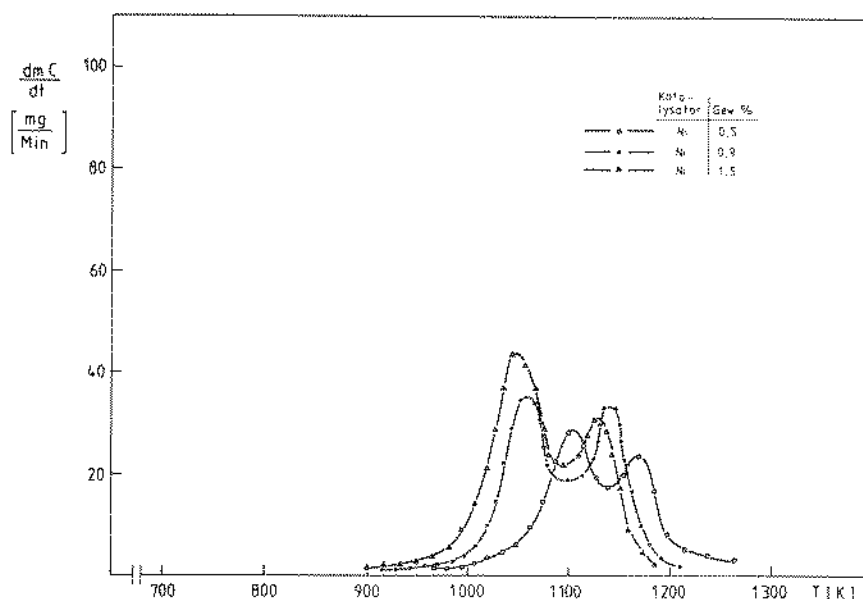


Abb. 31: H₂-Vergasung von Brennelementgraphit (Ni-Katalysator) mit unterschiedlichen Imprägnierungsgraden
(H₂-Vergasung; Heizrate: 3 grd/Min; Einwaage: 1,0 g, p = 25 bar)

Die Versuche (Abb. 32) sind bei 30 bar durchgeführt worden, da andernfalls bei höherem Druck keine korrekte Auswertung der Ergebnisse wegen der außerordentlichen Reaktionsfreudigkeit möglich gewesen wäre.

Die Verdoppelung des Katalysatormetalls auf der Porenoberfläche zeigt beim Fe-Katalysator die gleichen Effekte: Erhöhung der Um-

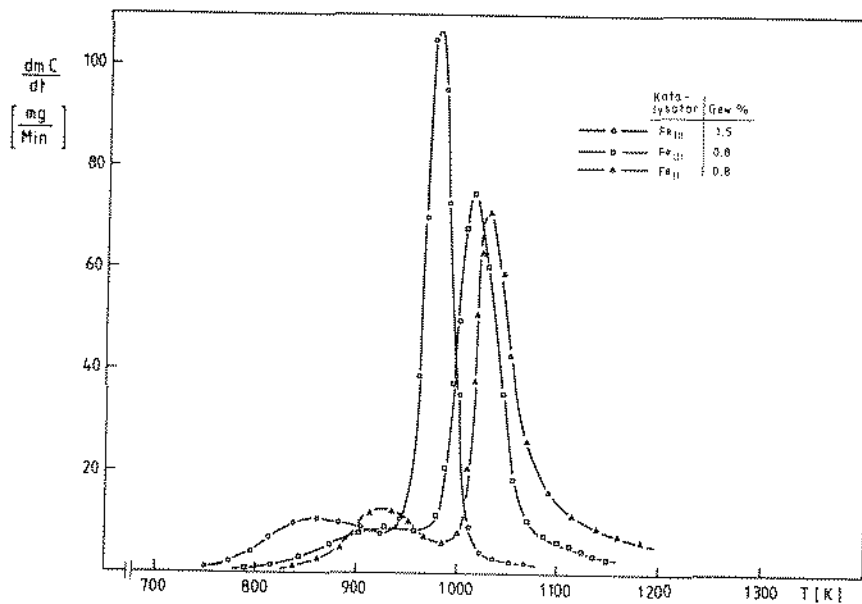


Abb. 32: H_2 -Vergasung von Brennelementgraphit (Fe-Katalysator) mit unterschiedlichen Imprägnierungsgraden (H_2 -Vergasung; Heizrate: 3 grd/Min; Einwaage: 1,0 g; $p = 30$ bar)

satzgeschwindigkeit (unterproportional) und Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen.

Zum Vergleich ist eine Imprägnierung mit $Fe^{II}Cl_2$ -Lösung durchgeführt worden. Die Auswertung (Abb. 32) zeigt keine signifikanten Unterschiede, so daß angenommen werden kann, daß nach der Reduktionsphase zu Beginn eines jeden Experiments das Katalysatormetall tatsächlich in reduzierter Form vorliegt und seine Herkunft von untergeordneter Bedeutung ist.

4.5.4 Wasserdampfvergasung von Brennelementgraphit

Aufgrund der verwendeten Meßtechnik (Gasanalyse) war es notwendig, bei den Versuchen zur Wasserdampfvergasung den Vergasungsbilanzreaktor mit Spülgas zu betreiben. Zur Einstellung der gewünschten Zusammensetzung des Vergasungsmittels wurde das Spülgas durch ein Tauchrohr in den temperaturgeregelten Dampferzeuger eingeleitet. Beim aufwärtsgerichteten Durchströmen der

Wasserfüllung reicherte sich dann der Gasstrom mit dem Sättigungspartialdruck entsprechend der Wassertemperatur mit Dampf an.

Als geschwindigkeitsbestimmend wird von verschiedenen Autoren der Grad der Wasserdampfadsorption an der Oberfläche des Kohlepartikels angegeben. Da bei ca. 10 bar Wasserdampfpartialdruck eine Sättigung erreicht ist, geht die Reaktionsordnung bzgl. des Vergasungsmittels auf 0 über. Eine weitere Druckerhöhung (des Gesamtsystems) hätte nur Einfluß auf die parallel ablaufende Methanbildung [24], [40]. Aus diesem Grunde sind die durchgeführten Messungen mit einer Vergasungsmittelzusammensetzung $\text{H}_2\text{O}_\text{d}/\text{H}_2$ von 1/1 bei einem absoluten Druck von 20 bar durchgeführt worden. Dem gewünschten Dampfdruck von 10 bar entspricht eine Temperatur von 180°C im Dampferzeuger.

In Abb. 33 sind die gemessenen Umsatzraten für CO , CO_2 und CH_4 in g-Kohlenstoff/Min dargestellt.

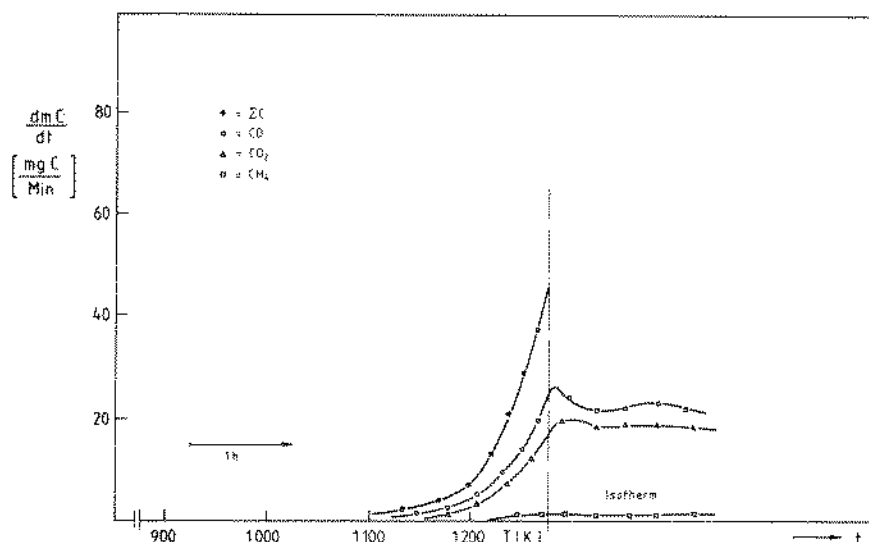


Abb. 33: Wasserdampfvergasung von Brennelementgraphit (Vergasungsmittel: $\text{H}_2\text{O}_\text{d}/\text{H}_2$:1/1; Heizrate: 1,6 grd/Min ; $p = 20 \text{ bar}$; Einwaage: 4 g)

Die Methanbildung ist sehr gering und trägt nur unwesentlich zum Kohlenstoffumsatz bei. Zusätzlich ist die Summenkurve des Kohlen-

stoffumsatzes dargestellt. Sie weist aus, daß die Wasserdampfvergasung bei den gegebenen Versuchsbedingungen im Vergleich zur H_2 -Vergasung von reinem Graphit bei 100 bar eine ca. 20fach höhere Umsatzrate zeigt.

Der bei diesen Messungen im Festbettreaktor ermittelte hohe Anteil an Kohlendioxid ist bei dem beabsichtigten Prozeß unerwünscht und stark von den Versuchsbedingungen beeinflusst. Bei einer großtechnischen Wirbelschicht-Wasserdampfvergasung ist aufgrund der hohen Gasaustrittstemperatur eine starke Verschiebung der Zusammensetzung in Richtung des Kohlenmonoxids zu erwarten wie Ergebnisse technisch ausgeführter Gasgeneratoren zur Synthesegasherstellung zeigen.

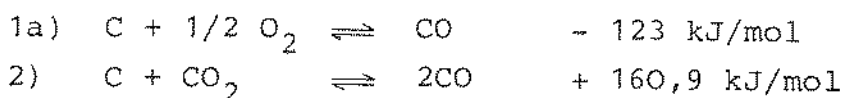
5. ABSCHIEDUNG DES KOHLENSTOFFS AUS DEM VERGASUNGS- PRODUKT

5.1 Grundlagen zur pyrolytischen Kohlenstoffabspaltung

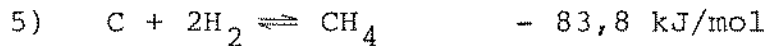
In Abhängigkeit von der thermodynamischen Führung des Vergasungsprozesses und der Art des Vergasungsmittels weisen auch die alternativen Möglichkeiten zur Rußabscheidung grundsätzliche Unterschiede auf. Das Ziel bei der Konzipierung des Vergasungs-HEAD-ENDs ist es gewesen, ein kohlenstoffhaltiges Produktgas zu erzeugen, aus dem der Kohlenstoff mit technisch vertretbarem Aufwand wieder in fester Form zurückgewonnen werden kann.

Da die Zersetzung von CO_2 aus energetischen Gründen nicht sinnvoll ist, verbleiben Kohlenmonoxid und Methan. Im Prinzip handelt es sich bei dem hier zu untersuchenden Verfahren um eine Umkehrung des Vergasungsprozesses. Deswegen sind zur Beurteilung der Gasspaltung auch die gleichen formal kinetischen Reaktionsgleichungen gültig (vgl. Abb. 5). Anhand dieser Beziehungen lassen sich prinzipiell zwei Möglichkeiten unterscheiden:

- pyrolytische CO-Zersetzung entsprechend Gleichung 1a und 2



- Methanspaltung gemäß Gleichung 5



5.2 Pyrolytische Kohlenmonoxidzersetzung

Der einfachste Weg, Kohlenmonoxid direkt zu spalten, ist nicht begehbar, da sich aufgrund von Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten für diese langsam ablaufende Rückreaktion eine Mindesttemperatur in der Höhe von 3000°C ergeben würde [44]. Experimentelle Ergebnisse hierzu sind nicht bekannt.

Bei dem Versuch, Kohlenmonoxid in reiner Form oder katalytisch zu spalten, zeigt sich, daß diese Umwandlung von der Boudouard-Gleichgewichtsbeziehung kontrolliert ist, d. h. als dritte Komponente ist ständig Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Grad des erreichten Gleichgewichtszustandes vorhanden. Ein Gleichgewichtsschaubild dieser Relation für einen Druck von 1 bar ist in Abb. 34 dargestellt.

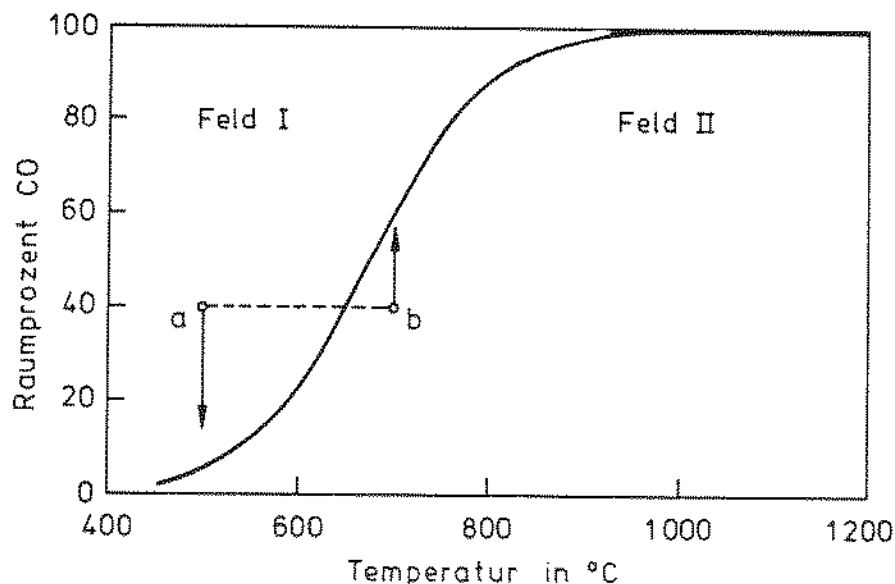
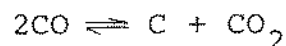


Abb. 34: Boudouard-Gleichgewicht [45]



Diesem Diagramm ist zu entnehmen, daß z. B. ein Gemisch aus 40 % CO ÷ 60 % CO₂ bei 500°C (Punkt a) bestrebt ist, sich in Richtung C + CO₂ zu entwickeln, während das gleiche Gemisch bei 700°C (Punkt b) das Gleichgewicht zugunsten des CO-Anteils verschiebt.

Um technisch brauchbare Umsatzraten zu erhalten, ist auch hier eine katalytische Beschleunigung notwendig und auch möglich. Gute Ergebnisse sind bisher mit Eisen erzielt worden. Jedoch bestehen bei seiner Verwendung thermodynamische Einschränkungen, da Fe als Katalysatormetall nur im Bereich von CO-Konzentrationen > 50 % im Feld I, Abb. 34, beständig ist. Das Maximum der Abscheidungs-geschwindigkeit liegt bei etwa 550°C, da die mit steigender Temperatur wachsende Geschwindigkeit durch eine zunehmende Desaktivierung des Katalysators kompensiert wird.

Eine interessante Möglichkeit, die Abscheidungsrate weiter zu erhöhen, liegt darin, dem CO Wasserstoff beizumengen. Dabei ist ein zweifacher Effekt festzustellen. Einerseits ist der Wasserstoff in der Lage, den Zerfallsbereich des Kohlenmonoxids zu höheren Temperaturen hin zu erweitern, indem er das zwangsläufig gebildete Kohlendioxid zum Teil reduziert. Möglicherweise ist eng damit verknüpft, daß durch die ständige Reduktion des desaktivierten Eisenoxids der Katalysator permanent mit einem optimalen Wirkungsgrad arbeiten kann. Eine ideale Mischung stellt ein Verhältnis CO/H₂ von 3/1 dar, da ein hoher Wasserstoffanteil eine zu starke Verdünnung der CO-Konzentration hervorrufen würde [45].

Bei diesem Einsatzfall ist eine wichtige Bedingung erfüllt: Da als Ausgangsprodukt für die Vergasung nuklearreiner Graphit verwendet wird, ist ausgeschlossen, daß durch Katalysatorgifte wie z. B. Schwefelverbindungen, Ammoniak, Chlor oder Stickoxide, der Katalysator irreversibel vergiftet wird. Unter diesem Gesichtspunkt ist auch Wasserdampf einzuordnen. Denn durch seine Anwesenheit wird die notwendige Reduktion des Eisenoxids behindert, und die Kohlenstoffabscheidung kommt sofort zum Erliegen. Allerdings ist diese Reaktionshemmung reversibel.

Wie Untersuchungen gezeigt haben, muß das Eisen als Katalysator in reduzierter Form vorliegen, vergleichbar dem Mechanismus der

katalytischen Vergasung, da durch Bildung einer oxidischen Fe-Zwischenverbindung das CO-Molekül aufgespalten wird, um anschließend unter dem Zwang, das Boudouard Gleichgewichtsverhältnis einzustellen, das Sauerstoffatom wieder an C oder CO abzugeben [46]. In einer diskontinuierlich arbeitenden Apparatur wurden auf diese Weise Kohlenstoffabscheidungsraten von 40 % erreicht. Eine Analyse des Spaltungskohlenstoffs ergab einen Fe-Anteil von 7 % [47].

Um dieses Verfahren im technischen Maßstab durchführen zu können, ist ein kontinuierlich arbeitendes Konzept erforderlich. WICKE, HEDDEN und LÜTH [48] haben für diese Aufgabe einen Apparat entwickelt, in dem nach dem Wirbelschichtprinzip mit Hilfe von Eisen-III-oxid als Katalysatorgekörn die CO-Spaltung kontinuierlich betrieben werden kann. In Abb. 35 ist der Reaktionsapparat in Gestalt eines Funktionsbildes dargestellt.

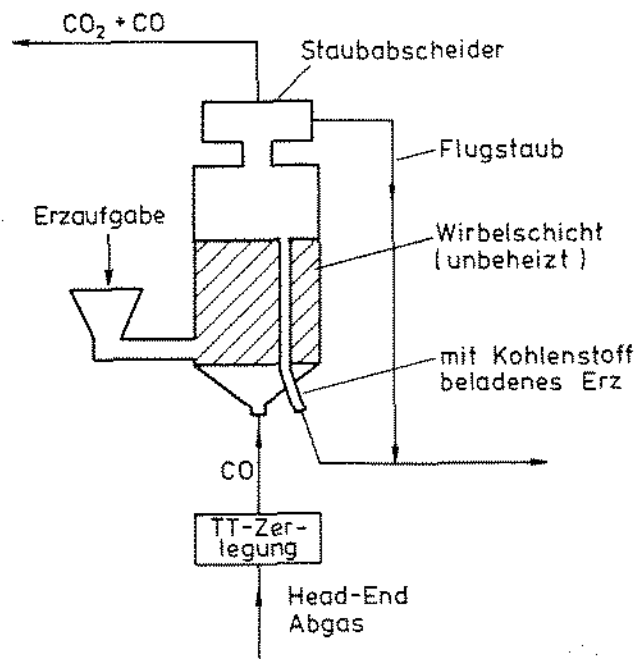


Abb. 35: CO-Spaltung in einem Wirbelschichtreaktor

Das Wirbelbett im Reaktor wird kontinuierlich, nach einer Tieftemperaturzerlegung (TT), von CO angeströmt. Der Umsatzgrad für

CO beträgt maximal 80 %. Das entstandene CO_2 -CO-Gemisch verläßt den Reaktor, der Flugstaub (Metallabrieb und Ruß) wird rezykliert und der auf dem Katalysator angelagerte Kohlenstoff wird außerhalb des Reaktors aus dem Katalysatorkreislauf ausgeschieden.

Eine CO-Spaltung nach der o. a. Reaktionskinetik beinhaltet als Konsequenz, daß bei idealer Durchführung des Verfahrens, der im unerwünscht gebildeten Kohlendioxyd enthaltene Kohlenstoffanteil gleich oder größer ist als die abgeschiedene Kohlenstoffmenge. Um dennoch eine hohe Rückgewinnungsrate des von den Brennelementen stammenden, mit C-14 kontaminierten Graphits zu erreichen, besteht die Möglichkeit, die CO-Spaltung in einer mehrstufigen Kaskade durchzuführen, wobei in einem Zwischenschritt das entstandene Kohlendioxyd durch technisch übliche Verfahren mit Koks zu CO reduziert wird. In Abb. 36 ist ein solches Verfahrenskonzept dargestellt.

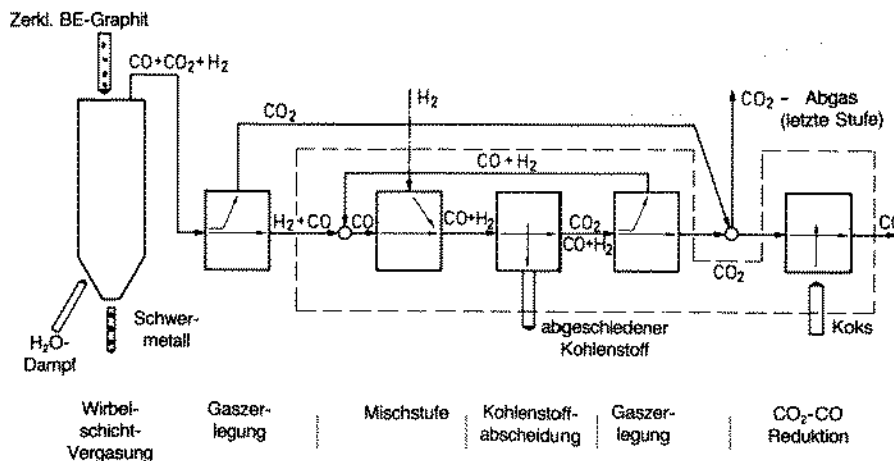


Abb. 36: HEAD-END Prozeß

Wasserdampfvergasung mit anschließender CO-Spaltung

Nach dem Verlassen des Vergasungsreaktors wird das Produktgas gereinigt, zerlegt und das austretende CO - H_2 -Gemisch der Gasgemischstufe zugeführt, in der das optimale CO/H_2 -Verhältnis zu 3/1 eingestellt wird. (In der Reinigungsstufe ist die Abtrennung

von Aerosolen und gasförmigen Spaltprodukten nicht berücksichtigt.) Daran schließt sich der oben erläuterte CO-Spaltungsschritt an. Der abgeschiedene Kohlenstoff wird dem Prozeß entnommen und die gasförmigen Produkte werden wiederum getrennt. Nach der Reduktion des CO_2 wird das gebildete CO dem Gasmischer der nächsten Stufe zugeführt [45].

Zwar könnte durch beliebig viele derartige Stufen der kontaminierte Graphit nahezu vollständig zurückgewonnen werden, jedoch fällt als Endprodukt auch der zur CO_2 -Reduzierung verwendete Koks an, so daß der Anteil der gleichfalls abzulagernden Zusatzstoffe beträchtlich ist.

5.3 Kohlenwasserstoffpfad

5.3.1 Kinetik der Methanpyrolyse

Die Beschreibung der Methanpyrolyse in der einfachsten Form ist durch die Methanbildungsgleichung



gegeben und als deren Rückreaktion zu verstehen.

Methan ist jedoch als einfachster gesättigter Kohlenwasserstoff der stabilste, d. h. das Abspalten des 1. Wasserstoffatoms erfordert einen relativ hohen Energieaufwand. In Abb. 37 ist die thermodynamische Stabilität einiger Kohlenwasserstoffe im idealen Gaszustand bei $p = 1 \text{ bar}$, bezogen auf ein C-Atom, dargestellt.

Die freie Bildungsenthalpie ΔG kann als ein Maß für die Beständigkeit der verschiedenen Kohlenwasserstoffe angesehen werden. Eine chemische Umsetzung ist nur dann möglich, wenn die freie Bildungsenthalpie des Produktes unterhalb derer des Ausgangsstoffes liegt. Das bedeutet hier, daß der Methanzerfall (Abb. 37) schon ab 560°C möglich ist. Bei Spalttemperaturen über 920°C können Acetylen, Äthylen, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe als Spaltprodukte auftreten. Sie sind aber in diesem Temperaturbereich allesamt instabil und zerfallen in ihre Elemente. Prinzipiell wird in der Literatur angegeben, daß oberhalb von 800°C eine

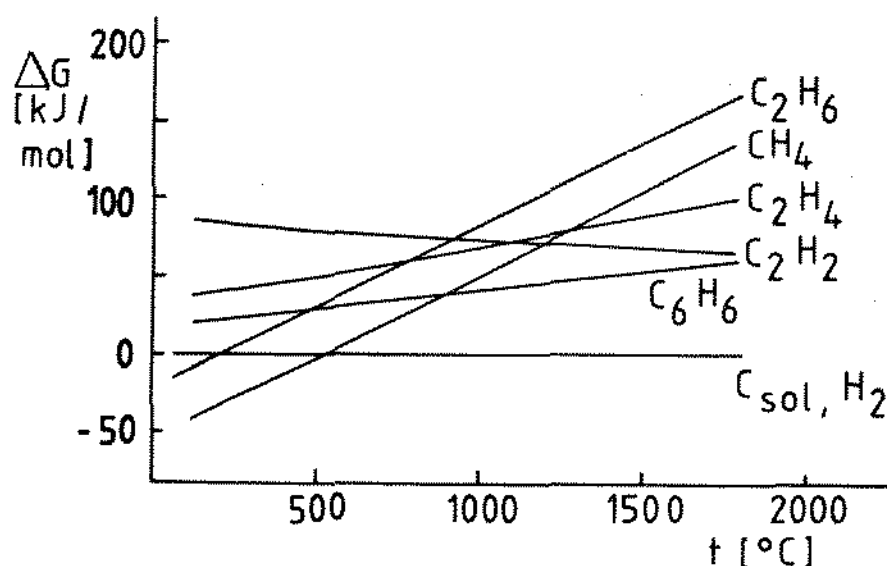


Abb. 37: Thermodynamische Stabilitätskurve für einige Kohlenwasserstoffe [49]

vollständige Zersetzung des Methans stattfindet und das die Druckerhöhung das Gleichgewicht zugunsten der Methankonzentration verschiebt.

Da diese aus thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen stammenden Angaben nur die Richtung und generell die Durchführbarkeit eines Prozesses beurteilen, ist noch keine Aussage über die technische Realisierbarkeit getroffen.

Übereinstimmend wird in der Literatur angegeben, daß die Reaktion sehr langsam abläuft. RUTSCH [50] hat bei seinen Untersuchungen festgestellt, daß metallische (Fe) Wandungen aufgrund von katalytischen Einflüssen eine Steigerung der Spaltungsrate um den Faktor 10 ermöglichen. Jedoch sind Metallrohre bei hohen Temperaturen stark durch Karbidbildung gefährdet. Als Reaktionsmechanismus gibt er eine primäre homogene Keimbildungsreaktion an, an die sich an der Oberfläche der so entstehenden Partikel eine sekundäre Phasengrenzreaktion anschließt. Unterstützt wird dieses Modell von der Beobachtung, daß abgeschiedener Ruß den Methanzerfall nicht hemmt, sondern u. U. sogar nach dem Prinzip der Autokatalyse beschleunigt.

5.3.2 Auslegung eines Röhrenspaltofens

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen ist die Auslegung eines Röhrenspaltofens nach o. a. Prinzip durchgeführt worden. Dabei hat sich ergeben, daß für eine Kapazität von 1150 kg C/h ca. 1100 Spaltrohre von 5 m Länge und 0,1 m Durchmesser erforderlich sind. Bei einer isothermen Spalttemperatur von 900°C ist eine thermische Leistung von 2,7 MW (Wirkungsgrad $\eta = 100\%$) erforderlich [51]. Die Beschränkung auf 900°C ist aufgrund von Werkstoffproblemen erforderlich. Zur erheblichen Verkleinerung des Apparates bei gleicher Leistung wäre eine Temperaturerhöhung notwendig, die dann jedoch nur noch temperaturfeste keramische Spaltrohre erlauben würde. Ein nicht zu vernachlässigendes Problem stellt die Verstopfungsgefahr einzelner Rohre dar. Um ihr vorzubeugen, sind u. U. mechanische Austrags- und Reinigungshilfen erforderlich. Außerdem ist diese technische Lösung sehr raumaufwendig und hat einen hohen Materialbedarf.

5.3.3 C₂H₂-Umwandlung und Spaltung

Aufgrund der thermodynamischen Gegebenheiten, wie sie Abb. 37 zeigt, ist es möglich, über die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe als Zwischenprodukte die pyrolytische Zersetzung in festen Kohlenstoff und Ruß durchzuführen. Als Zwischenprodukt ist besonders Acetylen geeignet, da es mit relativ geringem Aufwand aus CH₄ hergestellt werden kann.

Die zur Umwandlung erforderliche Energie ist zwar beträchtlich und auch das Temperaturniveau liegt mit mindestens 1250°C sehr hoch, jedoch steht im "Flambogenofen" ein erprobter Apparat zur Verfügung, mit dem diese Umwandlung technisch sicher beherrscht wird. In ihm wird innerhalb 1/1000 sec das in einen elektrischen Lichtbogenofen eintretende Methan auf bis zu 5000°C erhitzt, so daß es spontan zerfällt. Aufgrund gezielter Reaktionsführung bilden sich in den Randzonen des Lichtbogens weitgehend Acetylen und einige höhere Kohlenwasserstoffe, die durch schockartiges Abkühlen vor dem Zerfall bewahrt und stabili-

lisiert werden. Bei diesem Vorgang werden schon ca. 15 % Ruß erzeugt. Das den Lichtbogenofen (3) (Abb. 38) verlassende Gas wird in seine Komponenten nach technisch üblichen Verfahren (4) zerlegt: Der Wasserstoff und der Ruß werden getrennt dem Prozeß entzogen, die höheren Kohlenwasserstoffe werden einer erneuten Lichtbogenbehandlung zugeführt, und das Acetylen gelangt zu dem Spaltapparat (5), in dem das Gas stark exotherm bei leicht erhöhtem Druck spontan zerfällt. Zum Start des Spaltungsvorganges bedarf es lediglich einer elektrischen Zündung. Durch intensive Wasserkühlung der Wand muß der Spaltapparat vor der Zerstörung durch Temperaturen bis zu 3000°C geschützt werden.

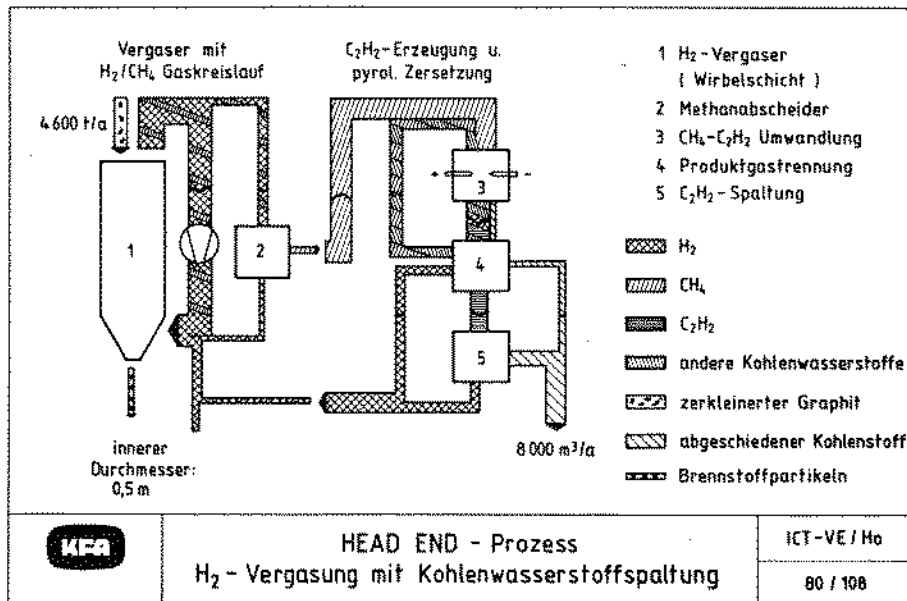


Abb. 38: HEAD-END-Prozeß

H_2 -Vergasung mit Kohlenwasserstoffspaltung

Das vollständige Verfahrensfließbild zeigt obige Abbildung. Das aus dem Wirbelschichtvergaser (1) austretende Wasserstoff-Methangemisch wird im Methanabscheider (2) in Wasserstoff und Methan getrennt (für den Fall, daß nur eine geringe Methananreicherung des Wasserstoffs durch die Vergasung erreicht wird, ist in diesem Verfahrensfließbild ein H_2/CH_4 Gaskreislauf vorgesehen). Die Mengenangaben beziehen sich auf 50.000 MW_{el}-HTR-Leistung.

Von verschiedenen Autoren wird vorgeschlagen, den Spaltruß nicht endzulagern, sondern ihn als Rohstoff für das Matrixmaterial neuer Brennelemente wieder zu verwenden. Diese Möglichkeit besteht jedoch nicht, da der Spaltruß aufgrund seiner spezifischen Kristallisationsart keine Graphitierungseigenschaften zeigt. Versuche, Brennelementgraphit mit einem Anteil Spaltruß im Prozentbereich herzustellen, sind nicht erfolgreich gewesen [52]. Jedoch kann das als Zwischenprodukt hergestellte Acetylen zur Erzeugung der Pyrokohlenstoffschichten auf den Schwermetallpartikeln verwendet werden. Auf die gesamte Graphitmenge bezogen, beträgt der auf diese Weise rezyklierbare Anteil allerdings nur ca. 5 %.

Der im vorangegangenen Abschnitt aufgezeigte Weg, den kontaminierten Graphit zurückzugewinnen, besteht aus technisch erprobten Komponenten, die auch in der erforderlichen Kapazität zur Verfügung stehen.

Für den Fall, daß auf den Zugriff zum Acetylen verzichtet wird, bietet die apparative Kombination des Flammenbogenofens mit der Spaltungseinheit die Möglichkeit einer integrierten C_2H_2 -Konvertierung und Spaltung. Dieser Apparat, ausgelegt für eine Leistung von 200 kg C/h, ist in Abb. 39 dargestellt.

Das Methan tritt oben links in den Flammbogenofen ein, der entsprechend diesem Konzept direkt auf das Spaltrohr (1) aufgesetzt ist. Das im Zentrum des Lichtbogens ionisierte Gas bildet zu den Randzonen hin wieder Kohlenwasserstoffverbindungen, die jedoch nicht abgeschreckt werden, sondern unmittelbar durch die Anode mit hoher Geschwindigkeit in das Spaltrohr gelangen, in dem das Gas wiederum stark exotherm spontan zerfällt. Den größten Raum dieser Apparatur nehmen die Abscheideeinrichtungen (2), (9) und die Kühlelemente (6), (3) ein. Die abgebildeten Apparate-teile weisen eine Höhe von 4500 mm und einen max. Durchmesser von 2000 mm auf. Durch den Auslaß (4) verläßt der Wasserstoff die Apparatur. Der Energiebedarf beträgt im Vergleich zu 18 MW (einschließlich der Gaszerlegung) bei der diskreten Anordnung der Baugruppen bei der integrierten Version 11,5 MW, bezogen auf eine stündliche Leistung von 1150 kg.

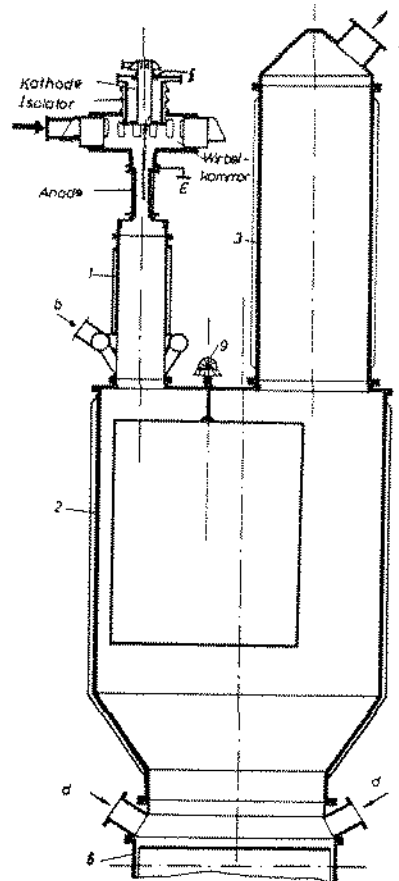


Abb. 39: Integrierter Konvertierungs- und Spaltungsreaktor [51]

5.4 Methanisierung des Kohlenmonoxids

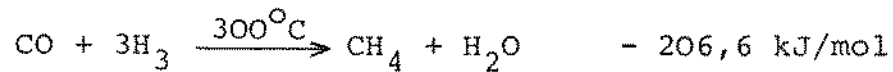
Eine weitere Verfahrensvariante stellt die Verknüpfung der Wasserdampfvergasung mit dem Produkt Kohlenmonoxyd über die Methanisierung mit dem Kohlenwasserstoffpfad dar. Diese Kombination könnte Bedeutung erlangen, wenn die katalytische H_2 -Vergasung des Graphits nicht durchführbar ist oder ein niedriger Betriebsdruck gefordert wird in Verbindung mit vollständiger Kohlenstoffrückhaltung und geringem Abfallvolumen.

Die Methanisierung ist ebenfalls ein Verfahren, welches im Bereich der konventionellen Energietechnik entwickelt wird. Es dient einmal dazu, das der H_2O_d -Vergasung entstammende Synthesegas - Gemisch aus H_2 und CO - in SNG (substitute naturalgas) um-

zuwandeln, um u. a. als Chemierohstoff verwendet zu werden [53].

Einen zweiten Anwendungsfall stellt der ADAM-Prozeß-Teil des Projektes "Nukleare Fernenergie" dar [54].

Die Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Methan geschieht nach der Reaktionsgleichung



Entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen dieser homogenen Umsetzungen verläuft die Reaktion bei niedriger Temperatur und hohem Druck in Richtung steigender Methanausbeute. Zusätzlich sind niedrige Temperaturen notwendig, um die Standzeit der zur Aktivierung eingesetzten Katalysatoren (Ni) zu verlängern. Dieser Forderung wirkt das stark exotherme Verhalten, welches eine Gleichgewichtstemperatur von 800°C anstrebt, entgegen [55].

HÖHLEIN [56] hat für die Methanisierung als Bestandteil der ADAM I-Anlage ein 3stufiges Verfahren entwickelt, bei dem in der ersten Stufe die größte Wärmeentwicklung stattfindet, also auch die größte Methanmenge synthetisch wird (Abb. 40). Die

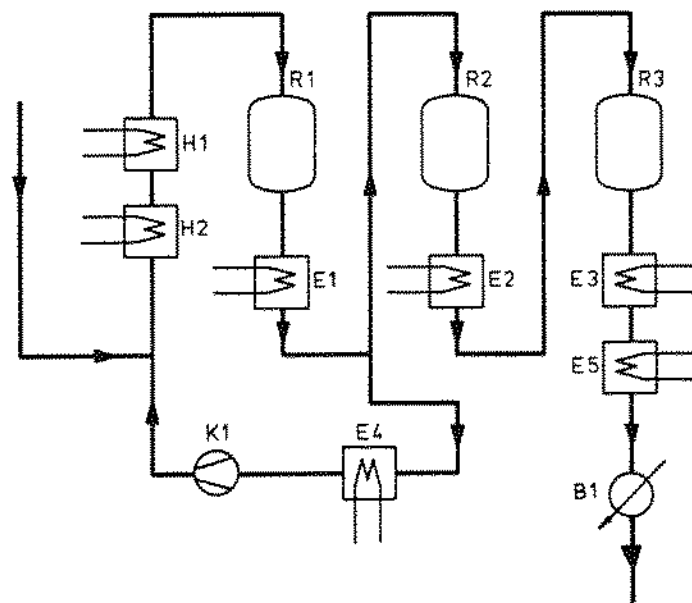


Abb. 40: Methanisierungskreislauf ADAM I

$E_i \hat{=}$ Wärmetauscher
 $H_i \hat{=}$ Heizung

$R_i \hat{=}$ Reaktoren
 $B_1 \hat{=}$ Kondensator

beiden folgenden Stufen dienen weitgehend nur noch dazu, eine hohe Methanausbeute zu gewährleisten. Deswegen braucht nur in der ersten Stufe die mittlere Austrittstemperatur gesenkt zu werden. Dies wird nach dem Prinzip des "self quenching" bewerkstelligt, indem ein Teil des Produktgases der 1. Stufe abgekühlt wieder zum Eintritt derselben Stufe gelangt und durch seine zusätzliche Wärmeaufnahme eine für den Katalysator zulässige Temperatur am Ende der adiabaten Methanisierungsstufe erreicht wird [55]. Detaillierte Informationen über die Reaktorgröße, die Art des Katalysators und die Methanisierungsleistung sind nicht veröffentlicht.

5.5 Abfallmengen eines Vergasungs-HEAD-ENDs

Unter der Voraussetzung, daß die flüchtigen und gasförmigen Spaltprodukte, soweit sie im Vergasungs-HEAD-END aus den beschichteten Schwermetallpartikeln freigesetzt wurden, in einer Reinigungsstufe abgetrennt werden, kann der als Ruß abgeschiedene Brennelementgraphit als schwachradioaktiver Abfall eingestuft werden. Da die anfallende Zerfallswärme zu vernachlässigen ist, sind für die Lagerfähigkeit lediglich die Forderung nach einer weitgehenden Auslaugungsresistenz und im besonderen die der Nichtbrennbarkeit zu erfüllen. Da im Material keine korrosiven Anteile enthalten sind, bereitet die Verwendung von üblichen Abfallfässern keine Probleme. Um die Unbrennbarkeit zu gewährleisten, soll der Ruß mit mineralischer Zuschlagstoffen versehen werden. Diesbezügliche Untersuchungen laufen zur Zeit [9].

Bei den im folgenden gemachten Abschätzungen wird für den abgeschiedenen Ruß eine Packungsdichte von 80 % angenommen. Ein HEAD-END nach Verfahrenslinie a) (Abb. 41) (Wasserdampfvergasung mit 3stufiger CO-Spaltungskaskade) würde demzufolge neben 8400 m³/a Ruß 14 % des ursprünglichen kontaminierten BE-Graphits als CO₂ an die Atmosphäre abgeben. Eine vollständige Kohlenstoffrückhaltung weist die Verfahrenslinie b) auf. Unter der Annahme, daß der Kohlenstoff vollständig in Gestalt von CO gebunden ist, erbringt die 1-stufige CO-Spaltung, kombiniert mit der anschließenden CO₂-Fixierung des austretenden Kohlendioxids ein Abfallvolumen von

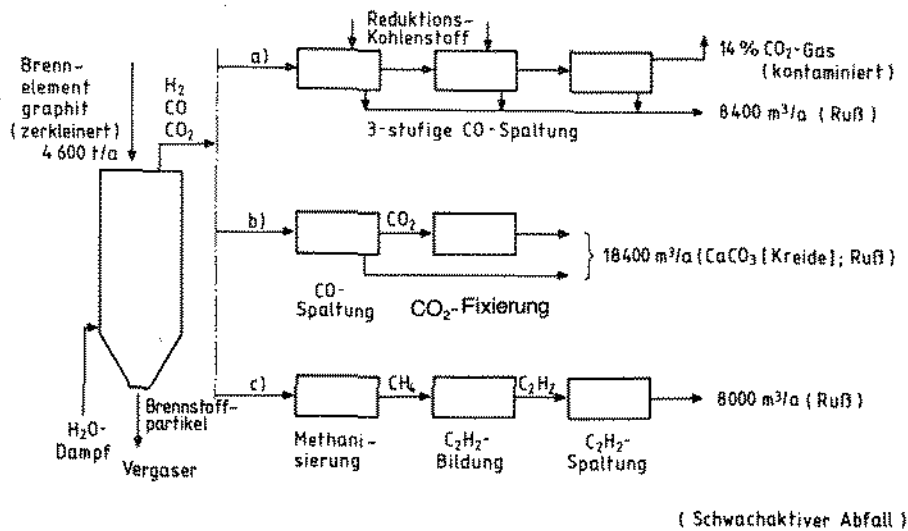


Abb. 41: HEAD-END Prozeß (H_2O_d -Vergasung)
Abfallmengen der kombinierten Verfahren

18.400 m^3 ($CaCO_3$; Ruß). Ebenfalls vollständige C-Rückhaltung ist mit der Verfahrenskombination nach Linie c) möglich. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß das $CO-H_2$ -Gemisch methanisiert wird, um anschließend entsprechend dem Kohlenwasserstoffpfad nach einer C_2H_2 -Konvertierung gespalten zu werden. Nach diesem Verfahren entstehen $8000 \text{ m}^3/a$ abzulagernder Ruß.

6. BEHANDLUNG DER SPALTPRODUKTE IM HEAD-END-ABGAS

6.1 Spaltproduktkontamination des HEAD-END-Abgases

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, daß in den Gasspaltungsschritten zugeführte Gasmengen nur noch das C-14 als Spaltprodukt enthalten ist. Das bedeutet, daß die anderen aus den beschichteten Partikeln freigesetzten und im Matrixgraphit enthaltenen Spaltprodukte unmittelbar am Vergaseraustritt entfernt werden müssen.

Vor der Wiederaufarbeitung der Brennelemente kann mit einer Kühlzeit von mindestens einem Jahr gerechnet werden, so daß alle kurzlebigen Spaltprodukte abgeklungen sein werden. Von den dann

noch vorhandenen Spaltprodukten gelangen die gasförmigen oder als leichtflüchtige Verbindung vorliegenden zu einem großen Teil in das Vergasungsproduktgas:

Komponente	Konzentration
HTO	10^{-2} ppm
Xe	42 ppm
Kr	18 ppm
J ₂	< 1 ppm
Cs-Aerosole	< 50 mg/m ³
N ₂	> 50 ppm
Ar	550 ppm
CH ₄	30 ppm
C _m H _n	30 ppm
SO ₂	6 ppm
Cl ₂	2 ppm
NO _x	1 ppm
NH ₃	0,5 ppm

Abb. 42: Spaltprodukte im HEAD-END Abgas [57]

Die in Abb. 42 zusammengestellten Angaben entsprechen dem absoluten Gehalt der Brennelemente an flüchtigen Spaltprodukten, d. h. es wurde schon für das HEAD-END die vollständige Freisetzung angenommen.

Für die Reinigung des Verbrennungs-HEAD-END-Abgases ist das AKUT II-Verfahren als Referenzverfahren vorgesehen [57]. Entsprechend dem Verfahrensprinzip wird die Abscheidung der staubförmigen Verunreinigungen und Aerosole - hauptsächlich Cäsium - durch Elektrofilter erreicht und Jod, Chlor und Schwefeldioxid wird mittels Absorberfilter abgetrennt. Im weiteren wird der Restanteil CO zu CO₂ verbrannt und der vorhandene tritiumhaltige Wasserdampf vollständig an 3 Å-Molsieb adsorbiert. Nach einer weiteren Feinreinigung wird als letztes das radioaktive Krypton destillativ vom CO₂ abgetrennt.

6.2 Spaltproduktabscheidung aus dem Vergaserabgas

Das AKUT II-Verfahren ist bei der Vergasung in dieser Weise nicht anwendbar. Die als Eingangsstufe verwendeten Elektrofilter, Aerosolfilter und Adsorbereinheiten können beibehalten werden. Für die Abtrennung des Kryptons und des Tritiums ist eine andere Vorgehensweise erforderlich, da das Zielprodukt der Vergasung zu den Anforderungen, die das AKUT II-Verfahren an den Gasstrom stellt, im Widerspruch steht. Naturgemäß ist es nicht möglich, das Gasgemisch durch Oxydation der Gaskomponenten zu CO_2 als einziger Hauptkomponente zu homogenisieren, was die Voraussetzung für die Kryptonabtrennung ist. Auch die Adsorption des Tritiums nach vorangegangener Oxydation des gesamten Wasserstoffinventars zu H_2O bzw. HTO ist nicht möglich.

Während das Krypton gegebenenfalls durch Tieftemperaturrektifikation abgetrennt werden kann, wird das Tritium durch den Wasserstoff als Prozeßstrom stark verdünnt und gelangt auf diese Weise bis zu den Gasspaltungsschritten in dem Vergasungsfließschema, da bei der CO -Spaltung H_2 zur Spaltungsratenerhöhung zugesetzt wird und es bei dem Kohlenwasserstoffpfad als CH_4 direkt an den Kohlenstoff gebunden ist. Folglich ist eine Aufkonzentrierung und Abscheidung erst an dieser Stelle innerhalb des Verfahrensweges möglich. Eine Zusammenstellung der Verfahren zur Tritiumbehandlung und Lagerung ist in [58] vorgenommen worden. Neben den bekannten Verfahren der Isotopentrennung wird vorgeschlagen, die H-T-Trennung durch eine Wasserstofftieftemperaturrektifikation durchzuführen. Dieser Prozeß läuft bei Normaldruck und 15 - 20 K ab. Die Autoren vermerken, daß hierzu der Wasserstoff molekular vorliegen muß und, daß hohe Kälteleistungen erforderlich sind. Jedoch sind bei einem hohen Partialdruckverhältnis ($p_{\text{H}_2}/p_{\text{T}_2} \gg 1$) gute Trennergebnisse zu erwarten [59,60].

7. KRITIKALITÄTSBETRACHTUNG ZUM VERGASUNGS-HEAD-END

7.1 Annahmen zur Kritikalitätsrechnung

Das entscheidende Kriterium für die Auslegung der Baugröße eines Gasgenerators bildet nicht die aus verfahrenstechnischen bzw. wirtschaftlichen Gründen optimale geometrische Gestalt, es ist vielmehr durch die Bedingung einer auch im Störfall kritisch sicheren Anordnung gegeben. Da sich aufgrund des jeweils eingesetzten Vergasungsmittels (Wasserstoff, Wasserdampf) im Vergleich zur Verbrennung starke Unterschiede im Neutronenhaushalt für den Gasgenerator ergeben, ist eine Berechnung der Kritikalität unerlässlich.

Dazu werden folgende Voraussetzungen gemacht:

- Der Vergasungswirbelschichtreaktor ist zylindrisch,
- die Reaktorwand besteht aus INCOLOY 800 und ist 2 cm dick,
- als Störfall wird angenommen, daß die Wirbelschicht zusammengebrochen ist, d. h. alle Feststoffanteile sind sedimentiert,
- zugrundegelegt wird eine Höhe des sedimentierten Graphit-Schwermetallgemisches von $3 \cdot R$ und $4 \cdot R$,
- das Lückenvolumen ist mit Wasserstoff bzw. mit kondensiertem Wasserdampf ausgefüllt,
- es bildet sich ein Reflektor aus Wasser von 100 cm Stärke,
- das Feststoffinventar entmischt sich unter kugelförmiger Anordnung des FEED-Anteils,
- die Daten der Partikel der bei der Berechnung zugrundegelegten Brennelementkonzepte sind in Abb. 43 zusammengestellt,
- die Berechnung wird für folgende Brennstoffkonzepte durchgeführt:

Partikel	Durchmesser [μ] innen außen		Material	Dichte
THTR Mischoxid- partikel	-	400	(U,Th) O_2	10
93 % U-235 Massenverhältnis UO $_2$ /ThO $_2$: 1/5	400	900	Coating Graphit	2.15
Feed Typ TRISO 93 % U-235 7 % U-238	-	200	UC $_2$	11.0
	200	370	Buffergraphit	1.2
	370	420	Pyrokohlenstoff	2.1
	420	470	Siliciumcarbid	3.2
	470	540	Pyrokohlenstoff	2.1
Feed Typ TRISO 100 % U-233	-	200	UC $_2$	8.5
	200	400	Buffergraphit	1.1
	400	470	Pyrokohlenstoff	1.9
	470	530	Siliciumcarbid	3.18
	530	600	Pyrokohlenstoff	1.9
Breed Typ BISO	-	500	ThO $_2$	10.0
	500	660	Buffergraphit	1.2
	660	810	Pyrokohlenstoff	2.1

Abb. 43: Partikeldaten

1. Mischoxid-HTR-System (THTR-BE) [HEU]
2. FEED-BREED-System [MEU]
TRISO-FEED-Partikel mit 40 % U-235-Anreicherung
3. FEED-BREED-System [HEU]
TRISO-FEED-Partikel mit 93 % U-235-Anreicherung
4. FEED-BREED-System [HEU]
TRISO-FEED-Partikel mit 100 % U-233-Anreicherung

- weiterhin ist die Betriebsweise des Wirbelschichtvergasungsreaktors für die Kritikalitätsbetrachtung von Bedeutung. Während bei dem Mischoxid-BE-Konzept in jedem Betriebszustand eine homogene Mischung des Brenn- und Brutstoffs gegeben ist, muß als Störfallbedingung für die 2-Partikelsysteme eine Entmischung angenommen werden. Dies wird durch das unterschiedliche Abbrandverhalten der Partikel hervorgerufen, da, wie in den Versuchen gezeigt wurde, die BISO-Partikel bis auf den nackten Kern vergast werden, während bei den TRISO-Partikeln der Abbrand an der SiC-Hülle zum Stillstand kommt,
- als Füllfaktor bei den 2-Partikelsystemen wird $F = 0,75$ und beim Mischoxidpartikel $0,67$ angenommen,
- da eine Temperaturerhöhung mit einem Reaktivitätsrückgang verbunden ist, werden die Rechnungen mit Raumtemperatur (20°C) für Wasser und Wasserstoff und mit 100°C , 1 bar für Wasserdampf durchgeführt.

7.2 Das Programm BUCKLINGMETHODE

Das BASIC-Rechenprogramm basiert auf dem Modell der kontinuierlichen Abbremsung, so daß die monoenergetische Diffusionsgleichung für thermische Neutronen mit Hilfe der Fermi-Alters-theorie für endliche, homogene, multiplizierende Medien gelöst werden kann.

Die effektive Multiplikationskonstante wird dabei nach folgender Gleichung berechnet:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{\infty} \cdot e^{-B^2 \cdot \tau_{\text{th}}}}{1 + L^2 B^2}$$

mit $k_{\infty} = \epsilon \cdot p \cdot f \cdot \eta$
wobei ϵ = Schnellspaltungsfaktor
 p = Resonanzdurchlaß
 f = thermische Nutzung

- η = thermische Spaltungsneutronenausbeute
 B^2 = Flußwölbung (Buckling)
 τ_{th} = Fermi-Alter der Neutronen beim Eintritt
in den thermischen Energiebereich ($E_{th} = 0,5 \text{ eV}$)
 L = Diffusionslänge

Voraussetzungen zur Anwendung sind folgende:

- Das Moderator-Brennstoffverhältnis ist groß genug, es handelt sich um einen gutmoderierten thermischen Reaktor, so daß die Gültigkeit der Diffusionstheorie angenommen werden kann,
- die Absorption erfolgt zum größten Teil im thermischen Energiebereich,
- im epithermischen Energiebereich finden Absorptionen nur in Resonanzen statt,
- die effektive Moderatormasse A beim Streuprozess ist größer als 1 [61].

Das Programm ermöglicht kugelförmige und zylinderförmige Anordnungen beliebiger Größe mit und ohne radialen Reflektor zu berechnen. Allerdings liefert es für kleine Anordnungen ($R < 30 \text{ cm}$) keine richtigen k_{eff} -Werte, da mit kleiner werdenden Abmessungen die relativ größeren Leckageverluste allein durch die Bucklingmethode und die Fermimethode nicht mehr erfaßt werden können. Zudem können bei Vorhandensein von Wasser als Moderator wegen dessen großen Streuvermögens Fehler des k_{eff} -Wertes bis zu 200 % entstehen [62].

Als maximaler Wert für k_{eff} wird in einem kritisch-sicheren System 0,8 zugelassen.

7.3 Ergebnis der Kritikalitätsbetrachtung

7.3.1 H_2 im Lückenvolumen

Abb. 44 zeigt für $H = 4 \cdot R$ k_{eff} in Abhängigkeit vom Reaktorradius für verschiedene Schüttungen. Für eine Füllung des Reaktors mit

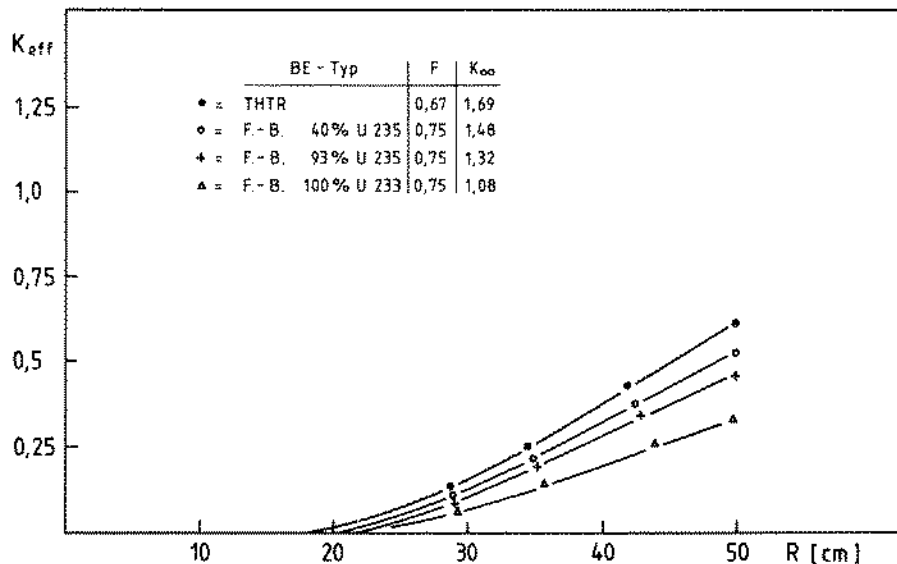


Abb. 44: Berechnete k_{eff} -Werte für einen Wasserstoff-Vergaser

100 % FEED-Partikel, die bis zur SiC-Schicht vergast sind, liefert das Programm BUCKLINGMETHODE kein sinnvolles Ergebnis. Eine Erklärung ist durch die hohe Spaltstoffdichte und geringe Moderation dieses Beladungszustandes gegeben, so daß kein thermisches Neutronenspektrum existiert.

Randbedingungen:

- Reaktorwand: Incoloy 800; Wandstärke 2 cm
- Höhe des sedimentierten Inventars: 4 R (zylindrisch)
- Lückenvolumen: 100 % H₂ [1 bar, 20°C]

Für alle Brennstoffsysteme ergibt sich bei den angenommenen Füllfaktoren und Zusammenbruch der Wirbelschicht ein kritisch-sicherer Betrieb bis einschließlich dem max. Reaktorradius von 50 cm.

Der THTR-Brennstoff weist die höchsten Werte auf, da bei $F = 0,67$ ein gegenüber $F = 0,75$ günstigeres Wasserstoffmoderationsverhältnis vorliegt.

7.3.2 ----- H_2O im Lückenvolumen

Bei der Verwendung von Wasserdampf als Vergasungsmittel liegen die Verhältnisse weitgehend ungünstiger, da als Störfall ein zu Wasser kondensierter Reflektor berücksichtigt werden muß. Abb. 45 stellt die errechneten k_{eff} -Werte in Abhängigkeit vom Reaktor-radius für die untersuchten Brennstoffkonzepte dar.

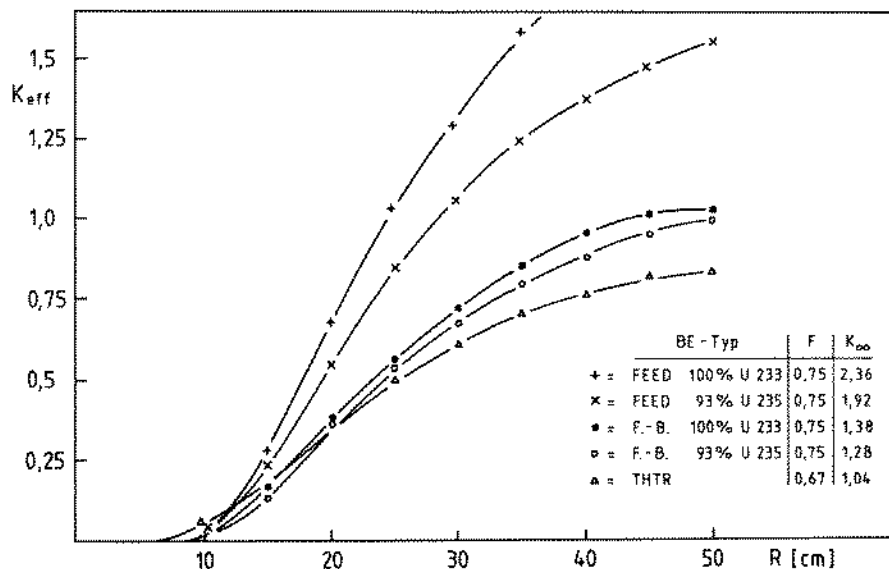


Abb. 45: Berechnete k_{eff} -Werte für einen H_2O_d -Vergaser

Randbedingungen:

- Reaktorwand: Incoloy 800; Wandstärke: 2 cm
- Höhe des sedimentierten Inventars: 4 R (zylindrisch)
- Lückenvolumen: 100 % [H_2O (1 bar, 20°C); H_2O_d (1 bar, 100°C)]

Wie obige Abbildung verdeutlicht, ist gemäß den Forderungen nach geometrisch, kritischer Sicherheit eine erhebliche Verringerung des max. möglichen Durchmessers notwendig. Da die Füllfaktoren willkürlich gewählt sind, ist zusätzlich eine Nachrechnung des kritisch sicheren Radius als Funktion des Füllfaktors erforderlich.

Randbedingungen:

- Reaktorwand: Incoloy 800; Wandstärke: 2 cm
- Lückenvolumen: 100 % [H_2O (1 bar, 20°C); $\text{H}_2\text{O}_\text{d}$ (1 bar, 100°C)]
- Reflektor: 100 cm Wasser
- Höhe der sedimentierten Schüttung: 4 R
- FEED-Partikel: kugelförmig zusammengeballt

Für die Brennstoffkonzepte, bei denen sich in den vergangenen Untersuchungen die höchsten k_{eff} -Werte ergeben haben, zeigt die Nachrechnung mit dem Füllfaktor als Parameter, daß das Maximum von k_{eff} nicht bei $F = 0,75$, sondern im Bereich von 15 % - 25 % liegt (Abb. 46). Dadurch ergibt sich eine weitere Reduzierung des maximal möglichen Innendurchmessers für die angegebenen Brennstoffkonzepte bei der Wasserdampfvergasung auf $R = 11$ cm.

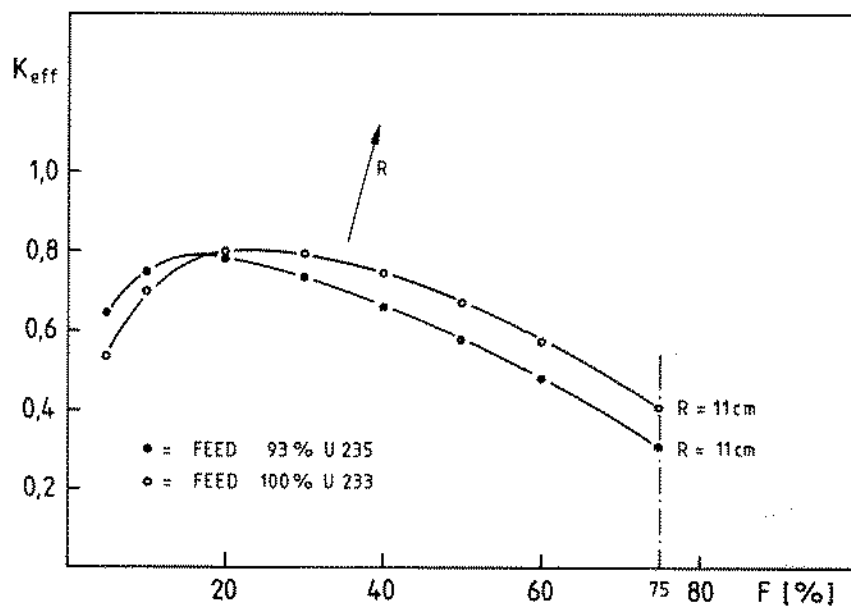


Abb. 46: Maximaler Durchmesser für das FEED-(93 % U-235) und FEED-(100 % U-233) System

7.4 Gültigkeit der Kritikalitätsbetrachtungen

Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigen, welche Konsequenzen die Wahl des Vergasungsmittels (Wasserstoff bzw. Wasserdampf) unter Berücksichtigung der Moderation des Schwermetallinventars für die maximale Baugröße eines Vergasungsreaktors hat. Dabei

sind Maßnahmen wie Spaltstoffbegrenzung, Einsatz von Absorbermaterialien u. ä. nicht in Betracht gezogen worden.

Für die H_2 -Vergasung ist zwar die Füllgrad- und Druckabhängigkeit der Wasserstoffmoderation nicht untersucht worden, ein Vergleich der max. möglichen Radian zeigt jedoch, daß ein H_2 -Vergaser einen 4- bis 5-fach größeren Durchmesser aufweisen kann. Nimmt man in erster Näherung an, daß das Reaktorvolumen eines Wirbelschichtreaktors in der 3. Potenz vom Durchmesser abhängig ist, so erlaubt das H_2 -Vergasungsverfahren ein um Faktor 100 größeres Reaktorvolumen je Baueinheit.

8. HEAD-END-VERFAHRENSKOMBINATIONEN ZUR C-14-RÜCKHALTUNG

In der Abbildung 47 ist eine sowohl vertikal als auch horizontal gegliederte Systematik der im vorangegangenen vorgestellten Verfahrensschritte dargestellt. In einer vergleichenden Darstellung werden die Prozesse als solche und in ihrer vertikalen Kombinationsmöglichkeit beschrieben und bewertet. Das gemeinsame Kriterium der 3 vorgestellten Prozesse (Linie 3) zur Trennung des Schwermetalls von dem Matrixgraphit ist die Umwandlung des Kohlenstoffs in eine gasförmige Komponente in einem Wirbelschichtreaktor.

8.1 Zerkleinerung (Linie 1)

Nach der mehrjährigen Lagerung in einem Abklingbecken werden die Brennelemente in einem Zerkleinerungsschritt auf eine Korngröße mit einem Mittelkorn im Bereich von 1 - 2,5 mm Durchmesser gebrochen. Als Apparate kommen Backenbrecher, Hammermühle und eine Blockwalzenfräse zum Einsatz. Das Hauptkriterium für die Wahl des Zerkleinerungsverfahrens ist die Partikelbruchrate. Die vorgeschlagenen Apparate sind kalt erprobt und ausgereift.

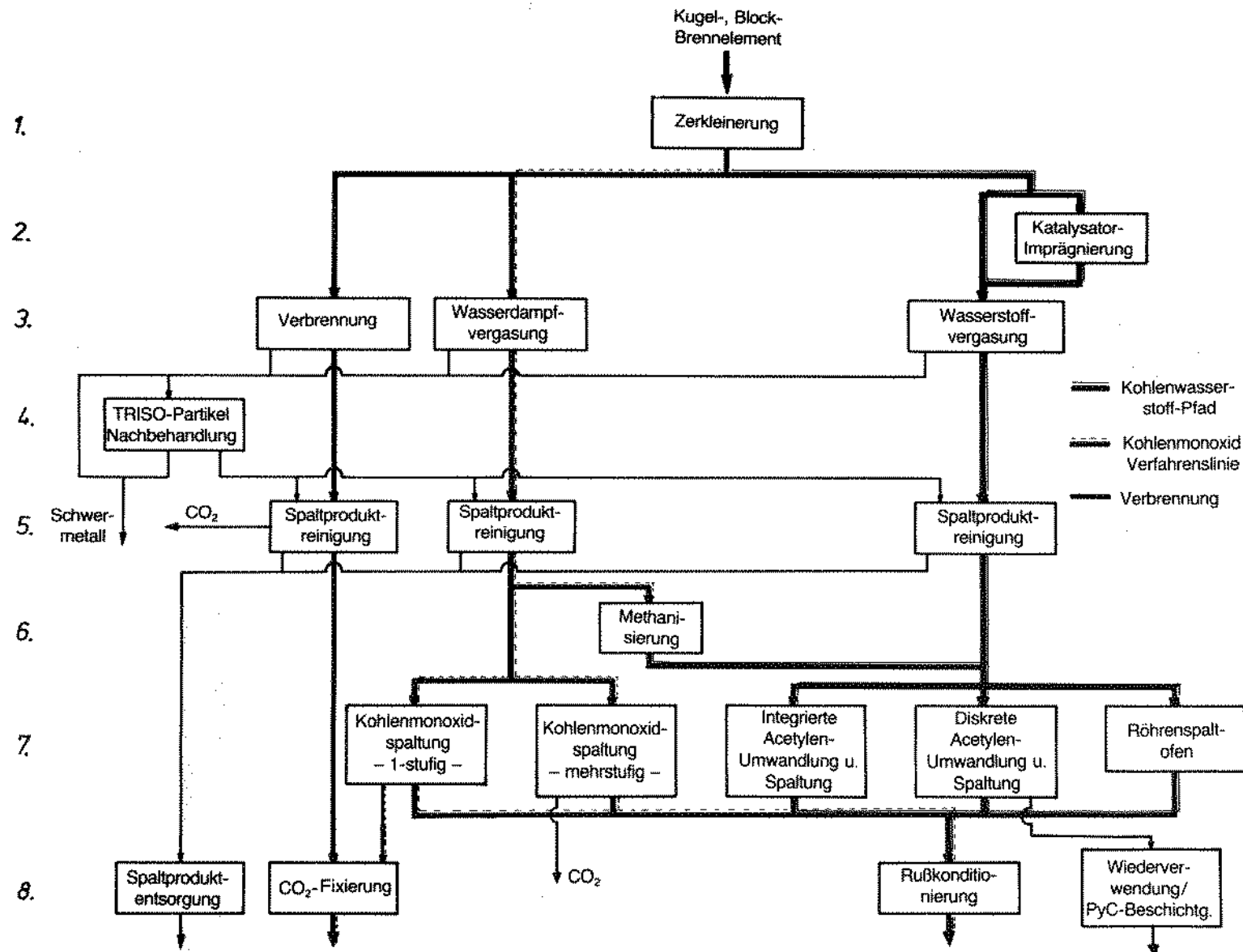


Abb. 47: Zusammenstellung der Vergasungs-HEAD-END-Verfahrenskombinationen

8.2 Katalysatorimprägnierung (Linie 2)

Bei der Anwendung des für die Versuche verwendeten Vakuumimprägnierungsverfahrens mit Hilfe von Chloridsalzlösungen im technischen Einsatz ist zu berücksichtigen, daß das Schwermetallinventar durch die wässrige Metallsalzlösung moderiert wird und daß das bei der Reduktion freigesetzte HCl stark korrodierend wirkt.

Falls die Vakuumimprägnierung, die aufgrund des hohen Porenimprägnierungsgrades sehr effektiv ist, keine Anwendung findet, kann der Vergasungswirbelschichtreaktor selbst mit einem zirkulierenden Katalysatorbett betrieben werden, wobei zwar geringere katalytische Wirkungsgrade erreichbar sind, aber andererseits die Verfahrensschritte zur wässrigen Vakuumimprägnierung eingespart werden. Die Durchführung eines katalytischen Prozesses mit festem Katalysatormaterial ist Stand der konventionellen Verfahrenstechnik und bedarf lediglich der Anpassung an die Bedingungen eines heißen Betriebes.

8.3 Schwermetallgraphittrennschritt (Linie 3)

Die Wasserstoffvergasung von reinem Graphit ist sehr träge, benötigt einen hohen Reaktionsdruck (100 bar) und weist erst ab 1000°C nennenswerte Umsätze auf.

In den Untersuchungen wurde gezeigt, daß durch katalytische H₂-Vergasung erhebliche Umsatzsteigerungen erreicht werden können, die einer Verbrennungsrate vergleichbar sind. Speziell bei der eisenkatalysierten H₂-Druckvergasung ist in Abhängigkeit vom Druck eine starke Umsatzsteigerung beobachtet worden. Das bedeutet: Bei einer Hochdruck-H₂-Vergasung (Fe-Katalysator) sind im Vergleich zur Verbrennung erheblich höhere spezifische Umsatzraten zu erwarten. Das Abgas besteht aus einem H₂-CH₄-Gemisch, in dem flüchtige Spaltprodukte enthalten sind.

Die Wasserdampfvergasung zeigt bei 1000°C im Vergleich zur H₂-Vergasung von reinem Graphit eine um Faktor 20 - 30 höhere Umsatzrate. Eine Erhöhung des Drucks über 10 bar hinaus bringt der Wasserdampfvergasung selbst keine Umsatzsteigerung, sondern erhöht ledig-

lich die Methanbildungsrate. Eine katalytische Wasserdampfvergasung weist nur relativ geringe Umsatzsteigerungen auf und wird deswegen als Vorstufe zur H_2O_d -Vergasung nicht weiter untersucht. Wegen der bei der Störfallbetrachtung zu berücksichtigenden Möglichkeit, daß sich ein starker Wasserreflektor bildet, ist aus Gründen der Kritikalität der maximale Reaktordurchmesser auf 22 cm beschränkt. Das Produktgas besteht aus einem H_2 -CO-CO₂-Gemisch, dessen Mischungsverhältnis von der Reaktionsführung und der Austrittstemperatur abhängt, und enthält flüchtige Spaltprodukte.

Die Wirbelschichtverbrennung stellt im Vergleich zu anderen untersuchten HEAD-END-Prozessen ein einfaches, funktionssicheres Verfahren dar und hat einen hohen Entwicklungsstand erreicht. Da es bei Normaldruck und im Bereich von 850°C - 900°C betrieben wird, ist es auch unter kerntechnischen Randbedingungen sicher zu beherrschen. Bei einem maximalen Durchmesser von 55 cm für eine Baueinheit wird eine Leistung von 115 kg Graphit/h erreicht. Das Abgas besteht zu ca. 80 - 85 % aus Kohlendioxid und enthält Anteile von flüchtigen Spaltprodukten.

Jedoch ist bei der Verarbeitung von Brennelementen mit Schwermetallpartikeln nach dem LEU-Brennstoffkonzept in einem Verbrennungs-HEAD-END zu erwarten, daß während der Verbrennung eine Umsetzung des UO_2 zu U_3O_8 stattfindet, die eine Auflösung des Schwermetallkerns zu Staub nach sich zieht. Dieses Verhalten stellt zusätzlich hohe Anforderungen an das Staubreinigungs- und Abscheidesystem um die Schwermetallverluste gering zu halten. Da ferner das Schwermetall nicht mehr in Gestalt von rieselfähigen Kernen dem Verbrennungswirbelschichtreaktor entnommen werden kann, sind auch hier bei Einsatz des LEU-Konzeptes Modifikationen notwendig.

8.4 Nachbehandlung von TRISO-beschichteten Schwermetallkernen (Linie 4)

Bei der Verbrennung ist es offensichtlich und für die Wasserstoffvergasung ist es demonstriert worden, daß die äußeren Pyrokohlenstoffschichten der Schwermetallkerne in den Verfahren nach Linie 3 umgewandelt und beseitigt werden. Falls TRISO-beschichtete

Schwermetallkerne vorliegen, kommt an ihnen die Umsetzung zum Erliegen, sofern die Integrität der SiC-Hüllen nicht schon durch die hohe mechanische und thermische Beanspruchung beeinträchtigt ist, d. h. bei allen Verfahren ist eine SiC-Hüllenbrechstufe vorzusehen, damit die Kerne vollständig freigelegt werden können. Die Beseitigung der inneren PyC-Schichten erfolgt nach dem gleichen Verfahren, welches als Haupttrennverfahren benutzt wurde, da in diesem Fall das bei der Nachbehandlung entstehende spaltprodukthaltige Abgas in der Reinigungsstufe des Hauptprozeßstromes erfolgen kann.

8.5 Spaltproduktreinigung (Linie 5)

Zur Zeit steht nur für die Reinigung des Verbrennungsabgases ein brauchbares Verfahren (AKUT II) zur Verfügung. Bei dem Vergasungsabgas können zwar die Verfahren zur Staubfeinstreinigung und Abscheidung der Aerosole beibehalten werden, jedoch müssen für die Abscheidung von Krypton und Tritium neue Verfahren entwickelt werden. Eine Tieftemperaturzerlegung bis hin zur Isotopentrennung von H und T erscheint durchführbar. Bei der Wasserdampfvergasung muß vor diesem Schritt noch der Rest an nicht dissoziierten, möglicherweise tritiumhaltigen Wasser(dampf) absorbiert werden. Die abgetrennten Spaltprodukte und Adsorbermaterialien sind anschließend einer Endlagerung zuzuführen.

8.6 Methanisierung (Linie 6)

Falls die Vorteile der Wasserdampfvergasung (geringer Überdruck, Vergasung ohne zusätzlichen Katalysator) mit der vollkommenen Rückhaltung des kontaminierten Graphits bei minimaler Abfallmenge genutzt werden sollen, kann durch eine Methanisierung des Synthesegasgemisches (CO-H_2) das C-14-haltige Gas entsprechend dem Kohlenwasserstoffpfad weiterbehandelt werden. Bei der Methanisierung kann ebenfalls auf Verfahren aus der konventionellen Energietechnik zurückgegriffen werden. Allerdings befinden sich die Verfahren noch weitgehend im Prototypstatus. Die Umwandlung wird mehrstufig an Katalysatorkontakten durchgeführt.

Konkrete Daten zur Auslegung einer Anlage sind noch nicht verfügbar.

8.7 Pyrolytische Kohlenstoffabspaltung (Linie 7)

8.7.1 Kohlenwasserstoffpfad

Die direkte pyrolytische Zersetzung von Methan kann in einem Röhrenspaltoven durchgeführt werden. Werkstofftechnische Einschränkungen erlauben nicht die für hohe Umsätze erforderliche Temperatur, so daß bei einem Apparat dieser Art mit einem hohen Bauvolumen gerechnet werden muß. Da keine großtechnischen Erfahrungen vorliegen, ist eine Beurteilung der Durchführbarkeit und des Störfallverhaltens in Hinsicht auf den vorgesehenen Einsatzfall nicht möglich. Im Vergleich zu den noch zu beschreibenden Verfahren erfordert die direkte Methanpyrolyse eine vergleichsweise geringe thermische Energie von $P_{th} = 2,7 \text{ MW}$.

In den Einzelschritten technisch erprobt und von geringeren Dimensionen ist die Kohlenstoffabscheidung aus Acetylen als Zwischenprodukt. Die Umwandlung des Methans in Acetylen erfolgt nach bekannten Verfahren in einem Lichtbogenofen. Ein Teil des erzeugten C_2H_2 kann dem Prozeßstrom entnommen und zur erneuten Beschichtung von Schwermetallkernen mit Pyrokohlenstoff verwendet werden. Der rezyklierbare Anteil beträgt ca. 5 % der zu verarbeitenden Graphitmenge. Nach einer Gaskomponententrennung gelangt das Acetylen in einen Spaltapparat, in dem es nach einer Initialzündung spontan zerfällt. Den verfahrenstechnischen und apparativen Vorteilen steht der hohe Leistungsaufwand von 18 MW gegenüber.

Falls auf die Entnahme von Acetylen zur Partikelbeschichtung verzichtet wird, besteht die Möglichkeit, den Lichtbogenofen und den Spaltapparat direkt apparativ zu kombinieren, wodurch eine sehr kompakte Baueinheit entsteht, die aufgrund der eingesparten Gaszerlegungsstufe ca. 35 % der zur Durchführung des Prozesses erforderlichen Energie einspart.

8.7.2 Kohlenmonoxidverfahrenslinie

Da eine vollständige Spaltung von CO nicht durchführbar ist, sondern neben dem Spaltruß ca. 50 % des Kohlenmonoxid in Kohlendioxid umgewandelt werden, ist ein mehrstufiges Verfahren mit jeweils einer CO₂-Reduktion als Zwischenschritt erforderlich. Da ferner noch für jede Stufe eine Gaszerlegung notwendig ist, stellt dieser Weg ein technisch aufwendiges Verfahren dar. Eine vollkommene Rückhaltung des kontaminierten Kohlenstoffs ist nicht möglich.

Die mehrstufige CO-Spaltung weist die Eigenart auf, daß mit jeder zusätzlichen Stufe eine überproportionale Erhöhung der abzulagernden Menge verbunden ist. Ein Optimum bietet unter diesen Umständen eine einstufige Spaltung des Kohlenmonoxids und anschließende Fixierung des den Prozeß verlassenden Kohlendioxids. Der verfahrenstechnische Aufwand ist weitaus geringer, da außer der Spaltproduktreinigung keine weitere Gaszerlegung erforderlich ist und kein zusätzlicher Abfall aufgrund des Reduktionskokses entsteht.

8.8 Endlagerungssichere Konditionierung (Linie 8)

8.8.1 Spaltrußkonditionierung

Die weitere Behandlung des Spaltrußes ist für alle Vergasungsverfahren identisch. Neben der Auslaugungsresistenz kommt der Nichtbrennbarkeit des Rußes große Bedeutung zu, da eine exotherme Reaktion das Gefüge und plastische Verhalten des für die Endlagerung vorgesehenen Salzstockes stark nachteilig beeinflussen würde. Dabei stellt sich die Aufgabe, diese Bedingung mit einem Minimum an endzündungshemmenden Zuschlagstoffen wie z. B. Beton zu erreichen. Derartige Untersuchungen sind zur Zeit im Gange.

8.8.2 Fixierung des CO_2 als CaCO_3

Bei der Nachbehandlung des Kohlendioxids findet die Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase und die endlagerungsgerechte Konditionierung des kontaminierten Graphits in einem Verfahren statt. Nach der Trocknung des aus der Suspension sedimentierten Calciumkarbonats kann das Produkt in Fässer abgefüllt und konditioniert werden. Die Durchführbarkeit dieses Verfahrens ist demonstriert worden.

8.9 Abfallmengen

Bei vergleichenden Angaben bzgl. der Kapazität, des Energieaufwandes oder der Mengen wird als Referenz stets eine installierte HTR-Leistung von 50.000 MW_e angegeben. Obwohl die Zahl nicht mehr realistisch erscheint, soll aus Gründen der Vergleichbarkeit diese Bezugsangabe beibehalten werden. Ihr entspricht eine jährlich aufzuarbeitende Graphitmenge von 4600 t. Das Volumenäquivalent beträgt im Minimum ca. 8000 m³.

Von den bisher untersuchten Verfahren zur Rückhaltung des Kohlenstoffs produziert das Verbrennungs-HEAD-END mit anschließender CO_2 -Fixierung als CaCO_3 die größte Abfallmenge, ca. 35.000 m³/a.

Eine Halbierung dieses Volumens kann erreicht werden, wenn im Anschluß an ein H_2O_d -Vergasungs-HEAD-END eine 1-stufige CO-Spaltung mit einer CO_2 -Fixierung des Restkohlendioxids vorgenommen wird. Dann sind ca. 18.400 m³ (CaCO_3 und Ruß)/a endzulagern.

Eine weitere Verringerung auf 8400 m³/a ist mit Hilfe einer 3-stufigen CO-Spaltungskaskade möglich, jedoch mit dem Nachteil, daß noch 14 % des ursprünglichen kontaminierten Kohlenstoffs an die Umgebung abgegeben werden.

Nahezu die gleiche Abfallmenge (8000 m³/a) kann nach einem Prozeß, entsprechend dem Kohlenwasserstoffpfad, erreicht werden. Dabei macht es keinen Unterschied, ob das Zwischenprodukt Methan direkt bei der H_2 -Vergasung gebildet worden ist oder durch Methanisierung aus dem Synthesegasgemisch der Wasserdampfvergasung. Bei diesen Angaben ist zu berücksichtigen, daß bei den Spaltrußabfallströmen

die zur Endlagerung notwendigen Zuschlagstoffe nicht berücksichtigt sind.

Bei der Reinigung des Abgases von flüchtigen Spaltprodukten und deren Entsorgung speziell dem Tritium, müssen neue Wege beschritten werden. Im Labormaßstab sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt, deren Brauchbarkeit zu untersuchen ist.

8.10 Konzept eines Vergasungs-HEAD-ENDS

In Anbetracht der im vorangegangenen zusammengestellten Eigenschaften der alternativen Verfahren für die unterschiedlichen HEAD-END-Prozeßschritte wird unter Berücksichtigung des technisch machbaren (Durchführbarkeit des Verfahrens möglichst demonstriert) und verfahrenstechnisch sinnvollen (Einfachheit des Prozesses, geringer technischer Aufwand) folgendes Vergasungs-HEAD-END vorgeschlagen:

Die Schwermetallgraphittrennung erfolgt durch eine eisenkatalysierte Wasserstoffdruckvergasung, aus deren Produktgas (Methan) anschließend in einer integrierten C_2H_2 -Umwandlung und Spaltung der Kohlenstoff wieder als Ruß in fester Form zurückgewonnen wird.

Die maximale, kritisch sichere Baugröße eines Vergasungsreaktors ist bei nahezu identischer Leistung dem Verbrennungsreaktor vergleichbar. Bei Erhöhung des Reaktionsdruckes ist ein vielfaches der spez. Leistung zu erwarten. Die Verfahren zur Weiterbehandlung des Abgases sind einfach und die Apparate sind kompakt.

Als Aufgabe stellt sich, die sicherheitstechnische Ausstattung der als Einschlußbarriere fungierenden Heißen Zelle dem erhöhten Reaktionsdruck bei Störfällen anzupassen und geeignete Verfahren zur Rückhaltung von Tritium und Krypton bereit zu stellen.

9. ZUSAMMENFASSUNG

In dem Referenzverfahrensschema zur Wiederaufarbeitung von graphitischen HTR-Brennelementen ist die Wirbelschichtverbrennung als Schwermetallkohlenstofftrennschritt vorgesehen. Da aus radioökologischen Gründen das im Abgas enthaltene radioaktive Kohlenstoffisotop C-14 bei einem großtechnischen Einsatz der HTR-Reaktorlinie möglicherweise nicht in die Atmosphäre abgegeben werden darf, werden zur Zeit alternative Verfahrenskonzepte entwickelt, die eine Rückhaltung des kontaminierten Kohlenstoffs ermöglichen. In einem ersten Verfahren, welches einfacherweise an das Verbrennungs-HEAD-END angekoppelt wird und dem Bereich der Abgasbehandlung zuzuordnen ist, wird das Abgas vollständig zu CO_2 oxidiert und anschließend durch eine CO_2 -Fixierung als CaCO_3 in eine endlagerungsfähige feste Form übergeführt. Allerdings stellt die Vergrößerung des ursprünglichen Brennelementvolumens um den Faktor 4 - 5 auf $35.000 \text{ m}^3/\text{a}$ eine zusätzliche Erhöhung des Aufwandes hinsichtlich der Endlagerung dar.

In dieser Arbeit wird untersucht, ob durch eine Vergasung des Brennelementgraphits zu einem kohlenstoffhaltigen Gas (CH_4 , CO) und dessen anschließende pyrolytische Zersetzung eine direkte Kohlenstoffrückgewinnung mit einer daraus resultierenden erheblichen Verringerung der Abfallmengen zu erreichen ist.

Da die zahlreichen, in der Literatur vorhandenen Angaben, aufgrund der Unvergleichbarkeit der jeweiligen experimentellen Ausgangsbedingungen, eine Extrapolation auf diese Aufgabenstellung nicht zulassen, ist zur Untersuchung des Vergasungsverhaltens des Brennelementgraphits eine Hochdruckversuchsanlage (VBR-65-Versuchsanlage) erstellt worden. In Verbindung mit der gaschromatographischen Gasanalyse wurde entsprechend der Theorie der "Nicht-isothermen-Versuchstechnik" ein thermovolumetrisches Umsatzprofil der Proben erstellt, welches eine aussagekräftige vergleichende Beurteilung des Reaktionsverhaltens ermöglicht.

Die Vergasung von reinem Brennelementgraphit mit Wasserstoff verläuft unter den technisch vertretbaren Randbedingungen ($p_{\text{max}} = 100 \text{ bar}$, $\theta_{\text{max}} = 1000^\circ\text{C}$) sehr träge. Die Umsetzung mit Wasserdampf-Wasserstoffgemisch (1/1) weist im gleichen Temperaturbereich

(bei $p_{\text{abs}} = 20$ bar) eine um den Faktor 20 - 30 höhere Kohlenstoffumsatzrate auf. Das Produktgas enthält neben CO und CH_4 auch einen relativ hohen Anteil CO_2 .

Bei der katalytischen H_2 -Vergasung wurden mit Ni und Fe als Katalysatormetalle eine starke Erhöhung der Reaktionsfreudigkeit und eine Senkung des Temperaturbereichs auf 850 - 900°C bewirkt. Während die Ni-katalysierte Umsetzung bei einem Druck von $p = 25$ bar ein Maximum aufweist, wurde bei den Fe-dotierten Graphitproben eine direkte Druckabhängigkeit beobachtet. Da letztere Proben bei Normaldruck im Reaktionsverhalten (Temperaturbereich; Umsatzrate) der Graphitverbrennung sehr nahe kommen, ist durch eine Drucksteigerung im Vergleich zur Verbrennung eine erheblich höhere Umsatzrate zu erwarten.

Zur pyrolytischen Kohlenstoffrückgewinnung wird sowohl für das CO-Produktgas der Wasserdampfvergasung (Kohlenmonoxidverfahrenslinie) als auch für Methan als einzigem Produkt der H_2 -Vergasung (Kohlenwasserstoffpfad) ein Verfahrenskonzept entwickelt.

Für die Reinigung der HEAD-END-Gasströme von Krypton und Tritium ist das AKUT II-Verfahren ohne Modifikationen nicht geeignet. Vielmehr muß die für die Kryptonabscheidung vorgesehene Tieftemperaturrektifikation der abweichenden Abgaszusammensetzung angepaßt werden, und für die Tritiumabscheidung ist eine Isotopentrennung erforderlich.

Aufgrund von Kritikalitätsbetrachtungen ist bei dem untersuchten FEED-BREED-Partikelkonzept wegen der Gefahr eines Wassereinbruchs bzw. Bildung eines Reflektors aus dem kondensierten Vergasungsmittel bei der Wasserdampfvergasung der kritisch-sichere Radius auf 11 cm beschränkt. Bei der drucklosen Wasserstoffvergasung ist ein Durchmesser bis 0,5 m möglich.

Da der Brennstoff in oxydischer oder carbidischer Form vorliegt, verhält er sich gegenüber der Reaktion mit Wasserstoff zu Uranhydrid sehr stabil. Deswegen braucht eine Umwandlung des Urans in das pyrophore und staubförmige UH_3 nicht berücksichtigt zu werden. Dies führt dazu, daß die Brennelementvergasung bei Einsatz des LEU-Brennstoffkonzeptes einen besonderen verfahrenstechnischen Vorteil aufweist, da keine mit der $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ -Umwandlung zu vergleichende Reaktion des Schwermetalls mit dem Vergasungs-

mittel zu erwarten ist und somit die Integrität der Schwermetallkerne weitgehend erhalten bleibt.

Als technisch praktikables HEAD-END-Verfahren wird eine eisenkatalysierte Wasserstoffdruckvergasung mit einer anschließenden integrierten C_2H_2 -Umwandlung und Kohlenstoffabscheidung vorgeschlagen. Die Vergasung ist erfolgreich demonstriert worden. Der Kohlenstoffrückgewinnungsschritt ist verfahrenstechnisch einfach. Nach diesem Konzept ist ein minimales Abfallvolumen von $8000\text{ m}^3/\text{a}$ (ohne feuerhemmende Zuschlagstoffe) zu erwarten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Merz
Wiederaufarbeitung von Kernbrenn- und Brutstoffen (171 S.),
Kernforschungsanlage Jülich, KFA-ICT-IB-418/77

- [2] N. Hoogen
Untersuchung zur Verbrennung von HTR-Brennelementen nach
dem Feed-Breed-Konzept im Normal- und Überdruckwirbel-
schichtverfahren (64 S.),
Kernforschungsanlage Jülich, KFA-ICT-IB-423/78

- [3] N. Hoogen, H. Tischer
Möglichkeiten zur Verringerung der Abfallmengen aus dem
HEAD-END einer Wiederaufarbeitungsanlage für HTR-Brenn-
elemente (17 S.),
Kernforschungsanlage Jülich, KFA-ICT-IB-451/80

- [4] M. Laser
Abtrennung von radioaktiven Edelgasen in Wiederaufarbei-
tungsanlagen,
Kernforschungsanlage Jülich, Jahresbericht 76/77,
S. 33/38 (1977)

- [5] H. Tischer
Die Wirbelschichtverbrennung des Brennelementgraphits im
Überdruck in einer Großanlage zur Wiederaufarbeitung von
Brennelementen aus Hochtemperaturreaktoren (137 S.),
Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1574 (1979)

- [6] S. Huwyer, W. Seifritz
A Symbiotic Nuclearenergy Park as the Ultimate Primary
Energy Source for Switzerland, Genesis and Rationale, 48 S.,
EIR 291, Würenlingen (1976)

- [7] H. Bonka, K. Brüssermann, G. Schwarz
Umweltbelastung durch Radiokohlenstoff aus kerntechnischen
Anlagen,
Reaktortagung, Berlin, April 1974

- [8] P.C. Schmidt
Alternativen zur Verminderung der C-14-Emission bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen (108 S.),
Kernforschungsanlage Jülich, Jül 1567 (1979)

- [9] H. Kronschnabel
Entwicklung eines Graphitvorabtrennverfahrens und Beseitigung des abgetrennten Kohlenstoffs,
Dissertation am Inst. f. Chem. Technologie der KFA-Jülich, zur Veröffentlichung vorgesehen: 1982

- [10] H. Tischer
Die Kohlenstoffvergasung und die mechanische Graphittrennung als mögliche Trennprozesse im HEAD-END einer Wiederaufarbeitungsanlage für Brennelemente aus Hochtemperaturreaktoren (28 S.),
Kernforschungsanlage Jülich, KFA-ICT-IB-431/79

- [11] C.W. Zielke, E. Gorin
Kinetics of Carbon Gasification,
Ind. and Engng. Chem. 47 (4), 820 (1955)

- [12] H.K. Feldkirchner, H.R. Linden
Reactivity of Coals,
I & EC Proc. Des. Devel. Vol. 2, No 2, 153 (1963)

- [13] K. Hedden
Die Methanbildung aus Wasserstoff bei hohen Drücken,
Zeitschrift f. Elektrochemie, Bd. 66, Nr. 8/9, 652/661 (1962)

- [14] E. Wicke, K. Hedden, M. Rossberg
Brennst. Wärmekraft, Bd. 5, Nr. 6, 264/269 (1956)

- [15] J.D. Blackwood, F. Mc Grory
Austr. J. Chem., Bd. 11, 16/33 (1958)

- [16] G.E. Goring
Ind. & Engng. Chem. Vol. 44, No 5, p. 1051/1065 (1952)
- [17] K.H. v. Heck, H. Jüntgen, W. Peters
J. of the Inst. of Fuel, p. 249/258 (June 1973)
- [18] F.W. Trowse, D.J. Whittaker
Springfields Nuclear Power Devel. Lab.
SL-CON-1, UKAEA, 24 Seiten (1977)
- [19] R. Wischnewski
Untersuchungen zur Wassergasbildung bei Störfällen an
HTR-Reaktoren am Beispiel einer geplanten Heißgastempera-
turerhöhung auf 950°C am AVR-Reaktor,
Diss. RWTH-Aachen, 102 Seiten (1973)
- [20] B. Heinrich, u. a. (HTR-Bau GmbH Köln)
Vortrag, gehalten auf der Jahrestagung der deutschen
Kerntechnik (1974)
- [21] E. Schlich
Mathematisches Modell für die Vergasung und Verbrennung
von Steinkohle unter Druck,
Diss. RWTH-Aachen, 73 Seiten (1977)
- [22] V. Biba u. a.
Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 17, No. 1 (1978)
- [23] J.D. Blackwood
Austr. J. Chem. 12 (1959) 14
- [24] P.P. Feistel
Vortragsveröffentlichung des Seminars "Vergasungskinetik",
veranstaltet vom SFB 163 der RWTH-Aachen, 17 Seiten (1974)

- [25] J. Barin, O. Knacke
Thermodynamische Gleichgewichte bei der Erzeugung von
Reduktionsgasen,
BFI-Bericht Nr. 166 (Düsseldorf), 57 Seiten (1970)

- [26] W. Peters
Fundamentals of Coal Gasification
Vertragsveröffentlichung des ECE-Symposiums vom
12. - 16.1.76 (Düsseldorf), 21 Seiten (1976)

- [27] A. Tomita, Y. Tamai
Hydrogenation of Carbon Catalyzed by Transition Metals,
J. of Catalysis Vol. 27, pp. 293/300 (1972)

- [28] Y. Tamai u. a.
Catalytic Gasification of Carbon with Steam, Carbon
Dioxide and Hydrogen, Carbon, Vol. 15, pp. 103/106 (1977)

- [29] A. Tomita, u. a.
Hydrogenation of Carbons Catalyzed by Nickel, Platinum
and Rhodium,
Carbon Vol. 12, pp. 143/149 (1974)

- [30] Y. Nishiyama, Y. Tamai
Deposition of Carbon and its Hydrogenation Catalyzed by
Nickel,
Carbon, Vol. 14, pp. 13/17 (1976)

- [31] T.R. Rewick, u. a.
Carbon Gasification in the Presence of Metal Catalysts
Fuel, Vol. 53, pp. 274/279 (Oct. 1974)

- [32] F.J. Long, K.W. Sykes
Proc. Roy. Soc., London
A 215, p. 100 (1952)

- [33] D.W. Mc Kee
Effect of metallic impurities on the gasification of graphite in watervapor and hydrogen, Carbon, Vol. 12, pp. 453/464 (1974)

- [34] H. Hahn, K.J. Hüttinger
Kinetik der eisenkatalysierten Vergasung von Koks, Chemie-Ing.-Techn., MS 641/78, 39 Seiten (1978)

- [35] H. Hahn, K.J. Hüttinger
Studie zur eisenkatalysierten Vergasung von Kohle und Koks mit Beizabwässern als Katalysatorquelle, gwf-gas, Bd. 121, Heft 12, S. 557/561 (1980)

- [36] H.J. Rütten
Daten abgebrannter Brennelemente verschiedener Reaktoren und Brennstoffzyklen ermittelt mit dem Computercode ORIGEN-EXJUL, Kernforschungsanlage Jülich, KFA-IRE-IB-12/79 (1979)

- [37] R.D. Burnette, L.R. Zumwalt
Catalysis of steam-graphite and carbonmonoxide disproportionation reactions by Barium, Strontium and Cesium, GA-5215, General Atomic Company, San Diego, USA

- [38] K.J. Loenißen
Graphitkorrosion in Hochtemperaturreaktoren, Kernforschungsanlage Jülich, KFA-ISF-IB-3/75, 38 Seiten (1979)

- [39] H. Jüntgen, K.H. v. Heek
Reaktionsabläufe unter nicht-isothermen Bedingungen, Fortschritte der chem. Forschung, Bd. 13/3-4, S. 600/691 (1970)

- [40] K.H. v. Heek, H. Jüntgen, W. Peters
Fundamental studies on coal gasification in the utilization
of thermal energy from nuclear high-temperature reactors,
J. of the Inst. of Fuel, pp. 249/258 (June 1973)

- [41] W.F. Wilhite, O.L. Hollis
The Use of Porous-Polymer-Beads for Analysis of the
Martian Atmosphere,
J. of Gaschromatography, Vol. 6, pp. 84/90 (1968)

- [42] W.W. Delle, B. Heinrich
Properties of Graphitic Materials for Spheric Fuel
Elements for HTGR and Results of Neutron Exposure,
Kernforschungsanlage Jülich, Jül-Ber. Nr. 1316, S. 22/26
(1976)

- [43] H. Imai, S. Nomura, Y. Sasaki
The Reaction of Nuclear Graphites with Hydrogen,
Carbon, Vol. 13, pp. 333/336 (1975)

- [44] B. Lersmacher, H. Lydtin u. a.
Thermodynamische Betrachtungen zur Kohlenstoffabscheidung
bei der Pyrolyse gasförmiger Kohlenstoffverbindungen,
Carbon, Vol. 5, p. 205 (1967)

- [45] H.-G. Aschhoff
Entwicklung eines Verfahrens zur Abscheidung von festem
Kohlenstoff aus dem kohlenmonoxidhaltigen Abgas einer
Wiederaufarbeitungsanlage für HTR-Brennelemente,
Kernforschungsanlage Jülich, KFA-ICT-IB-442/79, 91 Seiten
(1979)

- [46] W. Baukloh, E. Spetzlar
Einfluß gasförmiger Beimengungen auf den Zerfall von
Kohlenoxyd,
Arch. Eisenhüttenw. 13/1939, S. 233 (1939)

- [47] F. Fischer, P. Diltthey
Über die Herstellung von reinem Kohlenstoff bei niedriger Temperatur,
Ges. Abh. Kenntnis Kohle, 8/1929, S. 234

- [48] E. Wicke, K. Hedden, Lüth
Reduktion von Feinerzen in zwei Stufen auf der Grundlage von Kohlenmonoxyd,
Stahl & Eisen, 79/1959, S. 129

- [49] H. Schlesinger
Pyrokohlenstoff-Wachstum an Versetzungen,
Diss. TH-Karlsruhe (1967)

- [50] W. Rutsch
Zur Kinetik der thermischen Zersetzung von Methan
Diss. TU-Berlin (1962)

- [51] H. Kronschnabel
Rückverwandlung von CH_4 in Kohlenstoff im Graphit-Ver-
gasungs-HEAD-END einer Wiederaufarbeitungsanlage für HTR-
Brennelemente,
Kernforschungsanlage Jülich, KFA-ICT-IB-426/78, 57 Seiten
(1978)

- [52] U. Schütt
Daten und Technologien des HTR-Brennstoffkreislaufes,
Kap. 3.4, HOBEG-mbH, Hanau, 28 Seiten (1979)

- [53] W. Lommertzheim
Entwicklung des Comflux-Verfahrens Wärme Gas international,
Bd. 29, Heft 4, S. 171/176 (1980)

- [54] B. Höhle, A. Bauer, G. Kraut, F.-D. Scherberich
Thermodynamische Berechnung eines Fernenergiekreislaufs,
Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1232 (Aug. 1975)

- [55] H. Harms, B. Höhle, u. a.
Chem.-Ing.-Tech. 52 Nr. 6, S. 504/515 (1980)
- [56] B. Höhle
Adam I-Versuchsanlage zur Methanisierung,
Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1433 (Juli 1977)
- [57] H. Barnert-Wiemer, E. Merz
Abgasbehandlung bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen des Hochtemperaturreaktors (HTR),
Kernforschungsanlage Jülich, ICT, Vortrag auf dem Jahrestreffen 1980 der Verfahrensingenieure, Straßburg
1. - 3.10.1980
- [58] K. Hartmann, H. Brücher
Sicherheits- und Risikoanalysen zur Einlagerung tritiumhaltiger Abwässer,
BMI SR 0164, Jülich, Juni 1981, 235 Seiten
- [59] H. Schnez, M. Laser, E. Merz
Tritium in Wiederaufarbeitungsanlagen,
Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1099-CT, 82 Seiten
Aug. 1974
- [60] H.M. Mittelhauser, G. Thodos
Vapor Pressure Relationships up to the Critical Point of Hydrogen, Deuterium and Tritium and their Diatomic Combinations, Cryogenics 4 (1964)
- [61] F.L. Schmitt
 k_{eff} -Bestimmung für HTR-WS-Verbrennungsreaktoren nach vereinfachten Rechenmethoden,
Wahlarbeit am Lehrstuhl für Reaktortechnik der RWTH-Aachen,
WS 1976/77
- [62] H. Kronschnabel
Theoretische Untersuchung zur Kritikalität eines Graphit-Vergasungs-HEAD-ENDS für HTR-Brennelemente,
Kernforschungsanlage Jülich, KFA-ICT-IB-421/78, 81 Seiten
(1978)

ABKÜRZUNGEN

AD-Merkblatt	<u>A</u> rbeitsgemeinschaft <u>D</u> ruckbehälter (Technisches Regelwerk)
ADAM	<u>A</u> nlage zur <u>d</u> reistufigen <u>a</u> diabaten <u>M</u> ethanisierung
AKUT	Abtrennung von <u>A</u> erosolen <u>K</u> rypton und <u>T</u> ritium
BE	<u>B</u> rennelement
BET-Methode	(Verfahren zur Bestimmung der Poren- oberfläche durch Messung der Gasad- sorption)
BISO	<u>B</u> inary <u>I</u> sotropic, Zweifach-Beschich- tung der Brennstoffpartikel (2 PyC- Schichten unterschiedlicher Dichte)
BREED	Brutstoff (ThO_2 bzw. ThC_2)
C-14	Kohlenstoffisotop
FEED	Spaltstoff (UO_2 bzw. UC_2)
GAC	<u>G</u> eneral <u>A</u> tomie <u>C</u> ompanie, San Diego, USA
GC-Analyse	<u>G</u> aschromatographische-Analyse
$\text{GW}_{\text{d th}}$	Giga-Watt-Tage (thermisch)
GW_{el}	Giga-Watt (elektrisch)
HEAD-END	(Eingangsstufe einer Wiederaufarbei- tungsanlage)
HEU	<u>h</u> igh <u>e</u> nriched <u>u</u> ranium, Brennelemente mit hoch angereichertem Uran
HTR	Hochtemperaturreaktor
ICT	<u>I</u> nstitut für <u>C</u> hemische <u>T</u> echnologie
KFA	<u>K</u> ernforschungsanlage Jülich GmbH
LEU	<u>L</u> ow <u>e</u> nriched <u>U</u> ranium
MEU	<u>M</u> edium <u>e</u> nriched <u>U</u> ranium

MW _{el}	Mega-Watt (elektrisch)
PyC	<u>Py</u> rokohlenstoffschicht
SM	<u>S</u> chwer <u>m</u> etall (U, Pu, Th)
SNG	<u>s</u> ubstitute <u>n</u> atural <u>g</u> as
TG-Analyse	<u>T</u> hermo <u>g</u> ravimetr <u>i</u> sche Analyse
THTR	<u>T</u> horium- <u>H</u> och <u>t</u> emperatur <u>r</u> eaktor
TRISO	(Dreifach-Beschichtung der Brennstoffpartikeln; 2 PyC-Schichten unterschiedlicher Dichte, 1 SiC-Schicht)
TT	<u>T</u> ieft <u>e</u> mp <u>e</u> raturzerlegung
VBR-65	<u>V</u> ergasungs <u>b</u> ilanz <u>r</u> eaktor mit einem Innendurchmesser $d_i = 65$ mm
VGB 17	(Unfallverhütungsvorschrift "Druckbehälter" des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften e.V.)

ANHANG

Anwendung des Programms: Regressionsanalyse

Rechner: TI 59 + PC 100

Vorbereitung: - Solid State Softwaremodul II
 - Speicherbereichsverteilung: 9 OP 17

Eingabe	Lbl./Taste	Bemerkung
---------	------------	-----------

Magnetkarte I,
 Seite 1 in Block 1,
 Seite 2 in Block 4 einlesen

Versuchs Nr.	RST; R/S	
$U_{Vol\ i}$	A	$1 \rightarrow i$ i : Anzahl der Meßpunkte U_{Vol} : Spannungswert des SETARAM-massflowmeter
K	B'	$k = \begin{matrix} 2:CO \\ 3:CO_2 \\ 4:CH_4 \end{matrix}$ K : Kennziffer der Gas- komponente
$\left(\frac{dc_K}{dT}\right)_i$	B	$1 \rightarrow i$ $\left(\frac{dc_K}{dT}\right)_i$: gemessene Umsatz- rate einer best. Komp.
Datenkarte (leer) (für K = 2, 3 und 4)		

Durchführung der Schritte A + C für jede Gaskomponente

-	D'	common part
---	----	-------------

Datenkarte (voll) (K = 2,3,4)	D	Berechnung des Umsatzes in $(\frac{m(\text{Kohlenstoff})}{dT})_i$
	E'	common part
T_i	E	$1 \rightarrow i$ T_i : Bezugstemperatur der Meßp.
Datenkarte (leer)		$(\frac{m}{dT})_i$ wird aufgezeichnet

Programmkarte II, Seite 1 in Block 1 einlesen

m	A	m : Aufheizrate
Datenkarte $(\frac{m}{dT})_i$; 2, 3, 4 Reihen- folge be- liebig	B	Durchführung der Re- gression für jeweils <u>eine</u> Datenkarte; Dauer eines Iterationsschrittes für $i = 25$: ca. 1 Min/Aus- druck der Ergebnisse

Programmkarte II, Seite 2 in Block 1 einlesen

—	RST; R/S	<u>Berechnung</u> der Funktions- werte mit Hilfe der er- mittelten Koeffizienten/ automatischer Ausdruck
---	----------	---

PROGRAM LISTING : REGRESSIONSANLYSE (3-dim.)

I. Magnetkarte I (Seite 1 in Block 1)

000	99	PRT	055	53	<	110	69	DP	156	76	LBL
001	03	3	056	43	RCL	111	27	27	159	22	INV
002	01	1	057	00	00	112	69	DP	160	53	<
003	42	STD	058	75	-	113	28	28	161	79	RC*
004	07	07	059	01	1	114	97	DSZ	162	08	RC*
005	01	1	060	54	>	115	09	09	163	65	RC*
006	42	STD	061	42	STD	116	00	00	164	79	RC*
007	00	00	062	30	30	117	98	98	165	17	17
008	98	RDV	063	01	1	118	02	2	166	54	54
009	91	R/S	064	42	STD	119	96	MRT	167	74	96*
010	76	LBL	065	00	00	120	91	R/S	168	07	07
011	65	X	066	06	6	121	76	LBL	169	69	DP
012	03	3	067	01	1	122	19	D*	170	27	27
013	01	1	068	42	STD	123	71	SEK	171	69	DP
014	42	STD	069	08	08	124	65	X	172	28	DSZ
015	07	07	070	43	RCL	125	00	0*	173	97	DSZ
016	06	6	071	00	RCL	126	72	ST*	174	09	INV
017	01	1	072	91	R/S	127	07	07	175	22	INV
018	42	STD	073	76	LBL	128	69	DP	176	02	2
019	08	08	074	12	BL	129	27	27	177	91	R/S
020	49	RCL	075	99	PRT	130	97	DSZ	178	76	LBL
021	30	30	076	72	ST*	131	09	09	179	10	E*
022	42	STD	077	08	08	132	01	01	180	49	RCL
023	09	09	078	69	DP	133	25	25	181	06	STD
024	92	RTN	079	20	20	134	02	2	182	42	STD
025	76	LBL	080	69	DP	135	91	R/S	183	60	60
026	11	BL	081	28	28	136	76	LBL	184	66	DP
027	99	PRT	082	49	RCL	137	14	D	185	02	2
028	53	<	083	00	RCL	138	53	<	186	69	DP
029	24	CE	084	91	R/S	139	43	RCL	187	05	5
030	65	X	085	76	LBL	140	60	60	188	71	SEK
031	43	RCL	086	13	BL	141	85	+	189	60	1
032	10	10	087	71	SEK	142	02	D	190	42	STD
033	54	>	088	65	X	143	00	0	191	00	STD
034	72	ST*	089	53	<	144	54	>	192	00	0
035	07	07	090	43	RCL	145	42	STD	193	42	STD
036	69	DP	091	60	60	146	17	17	194	27	27
037	20	20	092	65	+	147	98	RDV	195	98	RDV
038	69	DP	093	01	1	148	79	RC*	196	79	RC*
039	27	27	094	00	0	149	60	60	197	07	07
040	43	RCL	095	54	>	150	69	DP	198	72	ST*
041	00	00	096	42	STD	151	02	02	199	08	08
042	91	R/S	097	17	17	152	69	DP	200	44	44
043	76	LBL	098	53	<	153	05	05	201	27	27
044	17	B*	099	73	RC*	154	42	STD	202	49	49
045	98	RDV	100	07	07	155	60	60	203	99	99
046	42	STD	101	65	X	156	71	SEK	204	49	49
047	60	60	102	73	RC*	157	60	60	205	49	49
048	73	RC*	103	17	17				206	49	49
049	60	60	104	65	RC*				207	49	49
050	69	DP	105	79	RC*				208	49	49
051	02	02	106	08	08						
052	69	DP	107	54	>						
053	05	05	108	72	ST*						
054	98	RDV	109	08	08						

Forts.: Magnetkarte I

(Seite 1 in Block 1)

(Seite 2 in Block 4)

209	76	LBL	1.	00
210	15	E	2300003.	01
211	99	PRT	15320000.	02
212	35	1/X	15320003.	03
213	72	ST*	15230005.	04
214	07	07	3200003.	05
215	69	DP	776530.	06
216	20	20	32.	07
217	69	DP	61.	08
218	27	27	0.	09
219	69	DP	1.	10
220	28	28	1.	11
221	97	DSZ	1.05	12
222	09	09	0.9	13
223	01	01	1.	14
224	97	97	1.	15
225	02	2	0.	16
226	96	WRT	12.	17
227	53	(0.	18
228	09	9	0.	19
229	09	9	0.	20
230	94	+/-	0.	21
231	55	÷	.4285714286	22
232	43	RCL	.2727272727	23
233	31	31	1.	24
234	54)	150051.	25
235	42	STD	260051.	26
236	20	20	0.	27
237	42	STD	0.	28
238	27	27	8.3143	29
239	01	1	0.	30
			0.	31
			0.	32
			0.	33
			0.	34
			0.	35
			0.	36

Forts.: Magnetkarte II

(Seite 1 in Block 1)

(Seite 2 in Block 1)

```

213 69 DP
214 06 06
215 43 RCL
216 25 25
217 69 DP
218 04 04
219 53 (
220 43 RCL
221 20 20
222 65 X
223 43 RCL
224 21 21
225 54 )
226 35 1/X
227 65 X
228 43 RCL
229 19 19
230 22 INV
231 23 LNX
232 69 DP
233 06 06
234 02 2
235 69 DP
236 00 00
237 22 INV
238 52 EE
239 91 R/S

```

```

000 76 LBL
001 11 R
002 43 RCL
003 03 03
004 42 STD
005 08 08
006 03 3
007 01 1
008 42 STD
009 00 00
010 98 RDV
011 76 LBL
012 24 CE
013 53 (
014 43 RCL
015 20 20
016 65 X
017 73 RC*
018 00 00
019 54 )
020 42 STD
021 26 26
022 53 (
023 43 RCL
024 19 19
025 85 +
026 43 RCL
027 26 26
028 85 +
029 43 RCL
030 21 21
031 65 X
032 73 RC*
033 00 00
034 33 X^2
035 35 1/X
036 65 X
037 43 RCL
038 26 26
039 22 INV
040 23 LNX
041 54 )
042 22 INV
043 23 LNX
044 99 PRT
045 01 1
046 44 SUM
047 00 00
048 97 DSZ
049 08 08
050 24 CE
051 92 RTN
052 91 R/S
053 27 INV

```

Ausdruck der Ergebnisse
der Regressionsanalyse

```

13.      N
3.2029874 01  a0
-3.1528806 04  a1
-1.1806872 05  a2

9.8906254-01  R2

-2.6213995 05  E
7.4451314 09  K *

```


II. Magnetkarte II (Seite 1 in Block 1)

000	76	LBL	053	43	RCL	106	53	(157	03	3
001	11	A	054	27	27	107	43	RCL	158	01	1
002	42	STD	055	32	XIT	108	09	09	159	69	DP
003	28	28	056	43	RCL	109	65	X	160	04	04
004	99	PRT	057	20	20	110	43	RCL	161	43	RCL
005	43	RCL	058	77	GE	111	14	14	162	60	60
006	30	30	059	00	00	112	54)	163	69	DP
007	42	STD	060	64	64	113	44	SUM	164	06	06
008	03	03	061	32	XIT	114	11	11	165	98	ADV
009	98	ADV	062	42	STD	115	53	(166	03	3
010	02	2	063	20	20	116	43	RCL	167	05	5
011	91	R/S	064	01	1	117	10	10	168	69	DP
012	76	LBL	065	44	SUM	118	65	X	169	04	04
013	12	B	066	00	00	119	43	RCL	170	52	EE
014	98	ADV	067	44	SUM	120	14	14	171	43	RCL
015	86	STF	068	30	30	121	54)	172	19	19
016	08	08	069	73	RC*	122	44	SUM	173	99	PRT
017	43	RCL	070	00	00	123	12	12	174	43	RCL
018	60	60	071	42	STD	124	97	DSZ	175	20	20
019	69	DP	072	09	09	125	08	08	176	99	PRT
020	02	02	073	53	(126	00	00	177	43	RCL
021	69	DP	074	24	CE	127	64	64	178	21	21
022	05	05	075	33	X²	128	36	PGM	179	99	PRT
023	98	ADV	076	35	1/X	129	18	18	180	98	ADV
024	00	0	077	65	X	130	11	A	181	43	RCL
025	42	STD	078	53	(131	93	.	182	24	24
026	24	24	079	43	RCL	132	00	0	183	69	DP
027	42	STD	080	20	20	133	00	0	184	06	06
028	60	60	081	65	X	134	00	0	185	98	ADV
029	76	LBL	082	43	RCL	135	00	0	186	01	1
030	13	C	083	09	09	136	01	1	187	07	7
031	01	1	084	54)	137	32	XIT	188	69	DP
032	44	SUM	085	22	INV	138	43	RCL	189	04	04
033	60	60	086	23	LNK	139	24	24	190	53	(
034	02	2	087	54)	140	48	EXC	191	43	RCL
035	69	DP	088	42	STD	141	00	00	192	20	20
036	17	17	089	10	10	142	36	PGM	193	65	X
037	43	RCL	090	43	RCL	143	18	18	194	43	RCL
038	03	03	091	09	09	144	14	D	195	29	29
039	47	CMS	092	32	XIT	145	42	STD	196	54)
040	42	STD	093	43	RCL	146	24	24	197	69	DP
041	08	08	094	10	10	147	53	(198	06	06
042	09	9	095	78	Z+	148	24	CE	199	43	RCL
043	69	DP	096	73	RC*	149	75	-	200	26	26
044	17	17	097	30	30	150	43	RCL	201	69	DP
045	03	3	098	23	LNK	151	00	00	202	04	04
046	00	0	099	42	STD	152	54)	203	53	(
047	42	STD	100	14	14	153	50	I×I	204	43	RCL
048	00	00	101	44	SUM	154	77	GE	205	20	20
049	06	6	102	07	07	155	13	C	206	65	X
050	00	0	103	33	X²	156	98	ADV	207	43	RCL
051	42	STD	104	44	SUM				208	21	21
052	30	30	105	13	13				209	65	X
									210	43	RCL
									211	28	28
									212	54)

III. Magnetkarte III (Seite 1 in Block 1)

Plotter-Program:

Library Modul 10

(Math-Pac)

000	76	LBL	052	65	X
001	16	A*	053	43	RCL
002	05	5	054	05	05
003	01	1	055	22	INV
004	32	X!T	056	23	LNx
005	97	DSZ	057	54)
006	01	01	058	22	INV
007	33	X²	059	23	LNx
008	02	2	060	42	STD
009	42	STD	061	06	06
010	01	01	062	92	RTN
011	43	RCL	063	76	LBL
012	35	35	064	18	C*
013	92	RTN	065	04	4
014	76	LBL	066	07	7
015	33	X²	067	32	X!T
016	69	DP	068	53	(
017	20	20	069	43	RCL
018	73	RC*	070	06	06
019	00	00	071	55	÷
020	92	RTN	072	02	2
021	76	LBL	073	05	5
022	17	B*	074	54)
023	07	7	075	44	SUM
024	03	3	076	87	87
025	32	X!T	077	97	DSZ
026	35	1/X	078	07	07
027	42	STD	079	25	CLR
028	30	30	080	00	0
029	53	(081	42	STD
030	43	RCL	082	87	87
031	03	03	083	02	2
032	65	X	084	42	STD
033	43	RCL	085	01	01
034	30	30	086	05	5
035	54)	087	03	3
036	42	STD	088	42	STD
037	05	05	089	00	00
038	53	(090	06	6
039	43	RCL	091	05	5
040	02	02	092	42	STD
041	85	+	093	07	07
042	43	RCL	094	76	LBL
043	05	05	095	25	CLR
044	85	+	096	43	RCL
045	43	RCL	097	87	87
046	04	04	098	92	RTN
047	65	X	099	00	0
048	43	RCL			
049	30	30			
050	33	X²			
051	35	1/X			

Analyseprogramm des Gaschromatographen

```

TEMP1      - 40    30
TIME1      8.7
RATE       15.00
TEMP2      40
TIME2      20.0
TCD TEMP   100    100
OVEN MAX   150

CHT SPD     0.05
ATTN 2↑     5
TCD SGNL    +8
SLP SENS    10.00
AREA REJ    150
FLOW A      40
FLOW B      40
OPTN        22

2.5 VLV/EXT      1
2.6 VLV/EXT-     1
2.6 SLP SENS     5.00
4.3 SLP SENS     0.10
4.3 CHT SPD      1.00
4.6 SLP SENS     0.75
5.0 SLP SENS     5.00
5.1 CHT SPD      0.05
6.3 CHT SPD      1.00
6.7 SLP SENS     0.10
8.5 AREA REJ    -
8.5 CHT SPD      0.05
8.7 SLP SENS     80.00
8.7 ATTN 2↑     20
13.3 ZERO
13.3 ATTN 2↑     4
13.3 SLP SENS     0.20
13.3 AREA REJ    100
13.3 CHT SPD      1.00
13.8 SLP SENS     1.00
14.5 AREA REJ    -
14.5 ATTN 2↑     20
14.5 SLP SENS     80.00
14.5 CHT SPD      0.05
19.0 AREA REJ    50
19.0 SLP SENS     0.05
19.0 ATTN 2↑     5
19.0 CHT SPD      1.00
19.7 SLP SENS     0.05
20.5 SLP SENS     2.50
21.0 STOP
  
```

NORM
% RTW: 8

CAL #	RT	AMT/AREA
REF: 1	4.61	1.00000 E+ 0
2	6.65	1.8852 E- 2
3	7.25	1.8928 E- 2
4	8.00	1.8179 E- 2
5	13.81	2.2938 E- 2
6	19.75	1.7277 E- 2

XF: 1.00000 E+ 0



HOBEG
mbH
645 Hanau 11

Werksbescheinigung

DIN 50049 - 2.1

Zeugnis Nr.:

813/70-

2390-117/79

Besteller: KFA, Jülich

objekt: 20 Graphitelemente (Bestell-Nr. 353/459706)

Auftrag-Nr.:

70-2390-117

Erzeugnis:

gepreßte
Graphitelemente

Material:

A 3 - Graphit

Verunreinigungen

<u>Elemente</u>	<u>ppm</u>
Ag	< 0,1
Al	1
B	0,1
Ca	4
Cd	< 0,1
Cl	< 3
Co	< 0,1
Cr	1
Cu	< 0,1
Dy	0,01
Eu	< 0,01
Fe	1
Gd	0,01
Li	< 1
Mg	< 1
Mn	< 0,1
Mo	0,6
Ni	< 1
S	15
Si	6
Sm	< 0,01
Sn	< 1
Ti	0,2
V	< 0,1
Zn	< 1

Asche-Gehalt 70

HTR - Produktion


(O. Pfahls)

Datum

12.03.1979

Seite

1

von

1

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand am Institut für Chemische Technologie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. E. Merz, danke ich herzlich für die Unterstützung und großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. O. Knacke und Herrn Dr. W. Gans vom Lehrstuhl für Metallurgie der Kernbrennstoffe und Theoretische Hüttenkunde danke ich für das wohlwollende Interesse und die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Tischer für die Stellung des Themas und die Anregungen und Diskussionen.

Gleichfalls danken möchte ich den Herren W. Goerings und H. Schmitz für ihre Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft beim Aufbau der Versuchsanlage und den Herren J. Bölingen, H. Söchtig und den Mitarbeitern des Konstruktionsbüros und der Institutswerkstatt.

Nicht zuletzt danke ich Frl. B. Hanke herzlich für ihre Geduld bei der Reinschrift meiner Dissertation.